

THÈSES

Présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

par

René PÉNISSON

Licencié ès-Sciences

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.

Première Thèse

**ETUDE D'OLIGOMÈRES ET DE PLEIONOMÈRES
DU POLYTEREPHTALATE DE GLYCOL**

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 12 Juillet 1967 devant la Commission d'Examen :

MM. J. DREUX

Président

G. DESCOTES

G. VALLET

H. ZAHN

} Membres du Jury

EDITIONS DE L'A. G. E. L.

20, Rue François-Garcin - LYON (3°)

1967

THÈSES

Présentées

À LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

PAR

LE TITRE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

PAR

René PENISSON

Ingénieur au Chemin de Fer

Ingénieur-Chimiste E. I. C. L.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

ETUDE D'OLIGOMÈRES ET DE PLEIONOMÈRES
DU POLYTEREPHTHALATE DE GLYCOL

Docteur-Honoraire

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Reçues le 25 juillet 1907 sous le numéro 4034

M. le Docteur

Président

M. le Docteur

M. Vallet

M. Bouché

Membre du Jury

THÈSES

Présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR INGÉNIEUR

par

René PÉNISSON

Licencié ès-Sciences

Ingénieur-Chimiste E. S. C. I. L.

Première Thèse

ETUDE D'OLIGOMÈRES ET DE PLEIONOMÈRES DU POLYTEREPHTALATE DE GLYCOL

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 12 Juillet 1967 devant la Commission d'Examen :

MM. J. DREUX

Président

G. DESCOTES

G. VALLET

H. ZAHN

} Membres du Jury

EDITIONS DE L'A. G. E. L.

20, Rue François-Garcin - LYON (3°)

1967

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri ,
DEJARDIN, VIRET, DUFAY Jean.

DOYEN

M. BRACONNIER

ASSESSEURS

MM. L. DAVID, BOIDIN

PROFESSEURS

MM LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère

MM. PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale
UZAN	Physique
LEGAY	Biologie animale
LAFORGUE	Physique
GERMAIN	Chimie
CHENEVOY	Géologie appliquée
BIGAY	Astronomie

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. FERON	Mathématiques
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
M ^{le} MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique C. S. U.
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.
M ^{le} GAUTHERON	Chimie biologique
MM. DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
M ^{me} ERICSON	Physique générale
MM. LEMOIGNE	Botanique
MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
MICHEL Georges	Biochimie
PICARD Philippe	Mathématiques
LEBRETON	Biologie végétale
TOUSSET	Chimie propédeutique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. DEMARCQ	Géologie générale
DAVID Jean	Biologie animale
FEUVRAIS	Physique-Electricité
SCHMITT	Physique C. P. E. M.
LAURENT	Chimie organique

MM. ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T. M. P.
Mle CALAIS	Mathématiques
M. GUSAKOW	Physique
Mle THOMAS	Chimie minérale
MM. AUBIN	Analyse numérique
BUCHWALTER	Mathématiques
BOUZON	Mathématiques C. S. U.
COSNIER	Psychophysiologie
Mle LAMOUR	Biologie végétale
MM. PORTHAULT	Chimie C. S. U.
VALLET	Chimie macromoléculaire
HAUGAZEAU	Analyse numérique
ENAY	Géologie
BERTHET	Biologie végétale C. P. E. M.
BRUN	Biologie animale
DELMAU	Physique
EL BAZ	Physique-Electricité
FONTANGES	Physiologie
HUET	Chimie C. P. E. M.

MAITRE DE CONFERENCES ADJOINT

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

CONSEILLER ADMINISTRATIF

M. BURNET

SECRETAIRE PRINCIPAL HONORAIRE

M. ROUX

A MONSIEUR LE PROFESSEUR H. ZAHN
DIRECTEUR
DE L'INSTITUT DE RECHERCHES SUR LA LAINE
A AIX-LA-CHAPELLE

En témoignage de ma bien vive reconnaissance

A mes Parents

A ma Femme

A mon Fils

Le présent travail a été effectué de 1964 à 1967 dans les laboratoires de Monsieur le Professeur H. ZAHN, à Aix-la-Chapelle, en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Lyon.

Avant de l'exposer, nous tenons à rendre hommage à Monsieur le Professeur J. COLONGE, dont la disparition subite nous a douloureusement frappé. Nous le remercions pour la sollicitude et la profonde humanité avec lesquelles il nous a conseillé.

Que Monsieur le Professeur H. ZAHN trouve ici l'expression de nos plus sincères remerciements pour l'attention constante avec laquelle il a dirigé et guidé nos travaux.

Nous remercions Monsieur le Professeur J. DREUX pour l'honneur qu'il nous a fait en voulant bien accepter de présider notre Jury.

Nous sommes heureux de remercier Monsieur le Professeur G. DESCOTES et Monsieur G. VALLET, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Lyon, pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie du Jury.

Ce travail a pu être entrepris et mené à son terme grâce à l'aide matérielle apportée par la Société RHODIACETA.

Nos remerciements vont à Monsieur J. CHAMBION, Directeur des Recherches Nylon-Tergal, pour la bienveillance dont il a toujours fait preuve à notre égard.

Nous n'oublions pas ce que nous devons à Messieurs les Professeurs de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon dont l'enseignement nous a été précieux.

Nous exprimons également nos remerciements à Monsieur G. HEIDEMANN pour les conseils judicieux qu'il nous a prodigués.

Que ma femme soit assurée de ma gratitude pour la collaboration qu'elle a apportée à la rédaction de cet exposé.

Puissent enfin tous nos camarades de Laboratoire trouver ici l'expression de notre amitié sincère.

DONNEES TECHNIQUES

CONSTANTES PHYSIQUES

- Les températures d'ébullition sont données non corrigées.
- Les points de fusion non corrigés sont mesurés à l'aide d'un "Monoskop" de la firme Bock, Frankfurt/M.
- Les indices de réfraction sont mesurés sur un réfractomètre O. P. L., à environ $2 \cdot 10^{-4}$ près.

SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE

Les spectres infrarouges ont été effectués sur un appareil Perkin-Elmer 13 A, en film pour les liquides et en dispersion dans le bromure de potassium pour les solides.

DIAGRAMMES DE DEBYE ET SCHERRER

Ils sont obtenus dans une chambre de Debye et Scherrer.

Radiation d'une anticathode de cuivre, filtrée (Ni) :

$$\lambda_{\text{Cu} - k \alpha} = 1,537 \text{ \AA}$$

ANALYSE ELEMENTAIRE

Les analyses ont été effectuées dans les Laboratoires de
Microanalyse de l'Institut Max-Planck à Mulheim (Ruhr) .

ABREVIATIONS

Nous avons utilisé les abréviations introduites par ZAHN et KRZIKALLA (4)

Acide téréphtalique	HO-T-OH
Ethylène-glycol	H-G-H
Groupe benzyle	Bz-
Groupe tertiobutyle	t-Bu-

Exemple

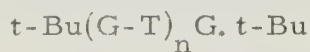
Le diester méthylique du monomère diacide

$\text{CH}_3\text{O}-\text{COC}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{COC}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{OCH}_3$ s'écrit donc
 $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})\text{T.OCH}_3$.

Nous rencontrerons les séries d'oligomères suivantes :

Oligoesters-diols	$\text{H}(\text{G-T})_n\text{G.H}$
Oligo-diacides	$\text{HO}(\text{T-G})_n\text{T.OH}$
Oligo-hydroxyacides	$\text{H}(\text{G-T})_n\text{OH}$

Diéthers tertiobutyliques des oligoesters-diols



Diesters méthyliques des oligo-diacides : $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_n\text{T.OCH}_3$

Esters méthyliques-éthers tertiobutyliques des oligo-hydroxyacides:
 $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_n\text{t-Bu}$

Esters méthyliques et benzyliques des oligo-diacides $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_n\text{T.OBz}$

Mono-esters méthyliques des oligo-diacides $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_n\text{T.OH}$

Esters méthyliques des oligo-hydroxyacides $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_n\text{H}$

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I</u> : UTILISATION DU GROUPE TERTIOBUTYLE COMME GROUPE PROTECTEUR DE FONCTIONS HYDROXYLES	5
I - Préparation du chlorure de mono-téréphtalate de tertio- butoxyéthyle t-Bu(G-T)Cl.....	6
1 - Tertiobutoxy-2 éthanol-1	7
2 - Téréphtalate de tertiobutoxyéthyle	7
3 - Mono-téréphtalate de tertiobutoxyéthyle.....	7
4 - Chlorure de mono-téréphtalate de tertiobutoxyéthyle	8
II - Synthèse d'oligomères en solution	10
1 - Esters méthyliques-éthers tertiobutyliques des oligo-hydroxyacides $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_n \text{t-Bu}$	10
2 - Esters méthyliques des oligo-hydroxyacides $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_n \text{H}$	11
3 - Diéthers tertiobutyliques des oligoesters-diols t-Bu(G-T)G. t-Bu.....	11
4 - Oligoesters-diols H (G-T) _n G. H.....	12
III - Synthèse utilisant un support solide	13
<u>Partie Expérimentale</u>	
I - Préparation du chlorure de mono-téréphtalate de tertio- butoxyéthyle t-Bu(G-T)Cl	15
1 - Tertiobutoxy-2 éthanol-1 t-Bu. G. H.....	15
2 - Téréphtalate de tertiobutoxyéthyle t-Bu(G-T)G. t-Bu	16
3 - Mono-téréphtalate de tertiobutoxyéthyle t-Bu(G-T)OH	16
4 - Chlorure de mono-téréphtalate de tertiobutoxy- éthyle t-Bu(G-T)Cl	17
II - Synthèse d'oligomères en solution.....	21
1 - Esters méthyliques-éthers tertiobutyliques des oligo-hydroxyacides $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_n \text{t-Bu}$ n=1, 2, 3, 4	21

2 - Esters méthyliques des oligo-hydroxyacides $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_n\text{H}$ $n = 1, 2, 3, 4$	24
3 - Diéthers tertiobutyliques des oligoesters-diols $\text{t-Bu}(\text{G-T})_n\text{G.t-Bu}$ $n = 1, 2, 3$	25
4 - Oligoesters-diols $\text{H}(\text{G-T})_n\text{G.H}$ $n = 1, 2, 3$	27
III - Synthèse utilisant un support solide	28
<u>Etudes physiques</u>	33
I - Points de fusion	33
II - Chromatographie	35
III - Spectroscopie dans l'infrarouge	35
IV - Diagrammes de DEBYE et SCHERRER	41

CHAPITRE II : SYNTHÈSE D'OLIGOMÈRES ET DE POLYOMÈRES DE MASSES MOLÉCULAIRES ÉLEVÉES..... 45

I - Diesters méthyliques et benzyliques des oligo-diacides $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_n\text{T.OBz}$	47
II - Mono-esters méthyliques des oligo-diacides $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_n\text{T.OH}$	49
III - Préparation des chlorures des mono-esters méthyliques des oligo-diacides $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_n\text{T.Cl}$	50
IV - Synthèse des esters méthyliques des oligo-diacides $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_n\text{T.OCH}_3$	51
1 - Trimère et tétramère $n = 3, 4$	51
2 - Pentamère et hexamère $n = 5, 6$	52
3 - Heptamère, octamère, nonamère, décamère $n = 7, 8, 9, 10$	53

Partie Expérimentale

I - Diesters méthyliques et benzyliques des oligo-diacides $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_n\text{T.OBz}$ $n = 1, 2, 3$	55
II - Mono-esters méthyliques des oligo-diacides $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_n\text{T.OH}$ $n = 1, 2, 3$	57

III - Mono-chlorures des mono-esters méthyliques des oligo-diacides $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_n\text{T.Cl}$ $n = 1, 2, 3$	61
IV - Synthèse des diesters méthyliques des oligo-diacides $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_n\text{T.OCH}_3$ $n = 1-10$	62
1 - Trimère et tétramère $n = 3, 4$	63
2 - Pentamère et hexamère $n = 5, 6$	64
3 - Heptamère, octamère, nonamère, décimère, $n = 7, 8, 9, 10$	66
 Etudes physiques -----	
I - Points de fusion	71
II - Chromatographie	74
III - Spectroscopie dans l'infrarouge	76
IV - Diagrammes de DEBYE et SCHERRER	78
 CONCLUSION	 85
SPECTRES INFRAROUGES	87
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	107

INTRODUCTION

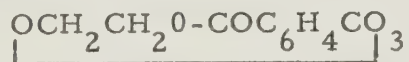
CAROTHERS (1) fut le premier à remarquer que dans une réaction de polycondensation, il se forme à côté de la macromolécule, des composés cycliques et linéaires de bas poids moléculaires.

Ces substances homologues du polymère sont appelées "Oligomères", lorsque leurs propriétés physiques permettent de les différencier et de les séparer. Elles sont dénommées "Pléionomères", lorsque leurs poids moléculaires ayant augmenté, leurs propriétés physiques sont devenues très proches de celles du polymère et ne permettent plus leur différenciation.

L'extraction, la synthèse et l'étude de ces composés appartenant à la chimie non macromoléculaire, peuvent être très utiles à la compréhension de certains phénomènes intervenant dans les polymères.

Oligomères du polytéréphtalate de glycol

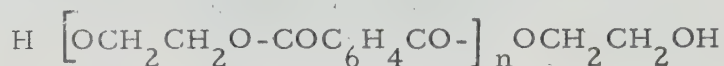
ROSS et coll. (2) isolèrent par extraction d'un film de polytéréphtalate de glycol, une substance cristalline ayant un point de fusion très élevé (325-327°), dont la structure moléculaire correspondait à celle du trimère cyclique.



GOODMAN et NESBITT (3) recommencèrent cette extraction sur une plus grande échelle, et réussirent à isoler outre le trimère, trois autres produits cycliques, le tétramère, le pentamère, et un composé contenant une liaison éther.

Les premiers oligomères linéaires furent obtenus par ZAHN et KRZIKALLA (4), par condensation en fusion du téréphtalate d'éthylène-glycol. Ils démontrèrent que la formation d'un oligomère déterminé est fonction du choix de la température et de la durée de la réaction. Ils

séparèrent le produit principal, des homologues formés lors de la réaction, par extraction et cristallisation fractionnée. De cette façon, ils isolèrent les oligoesters-diols de formule générale :

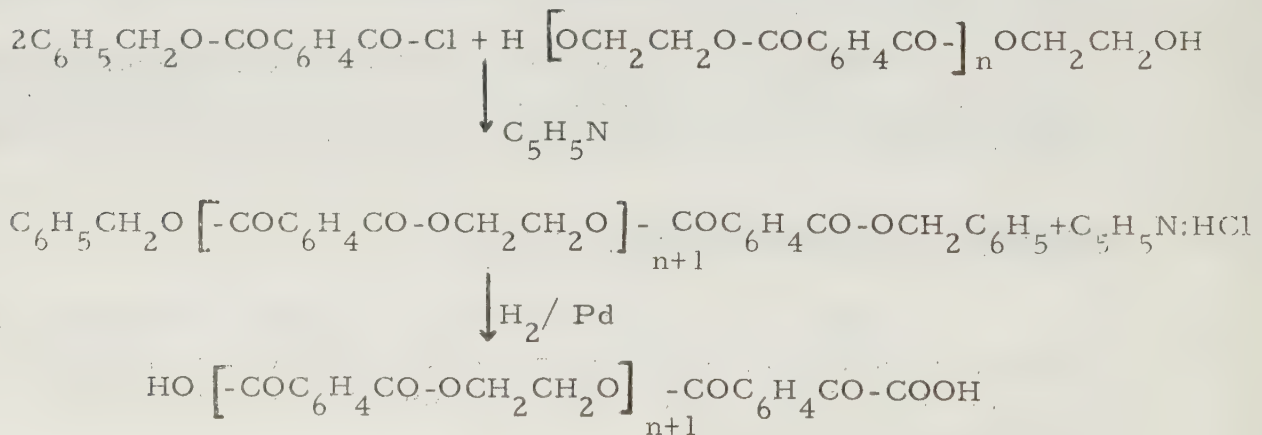


jusqu'au tétramère ($n=4$).

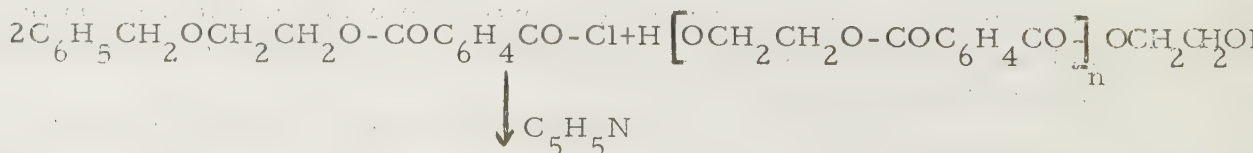
La méthode de condensation en fusion demandant un très long travail de purification, ZAHN et SEIDEL (5), s'attachèrent à mettre au point une méthode rationnelle de synthèse.

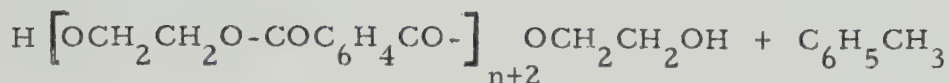
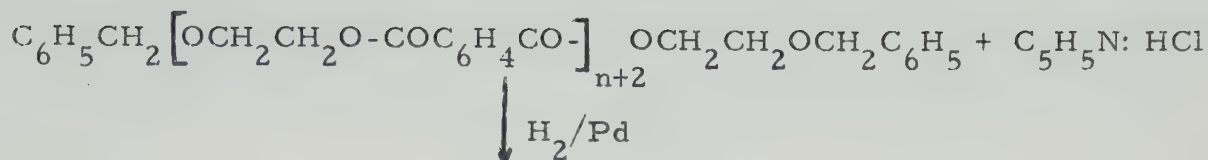
Afin d'éviter toute polycondensation ou réactions indésirables, ils protégèrent une des deux fonctions d'un de leur monomère (le diacide) à l'aide d'un groupe stable, mais facilement clivable par la suite, au moyen d'hydrogénolyse en présence de catalyseur.

L'action du chlorure du mono-téréphtalate de benzyle sur les oligoesters-diols obtenus par ZAHN et KRZIKALLA (4), permet la synthèse des oligo-diacides et leurs diesters benzyliques, jusqu'au pentamère d'après les réactions suivantes :

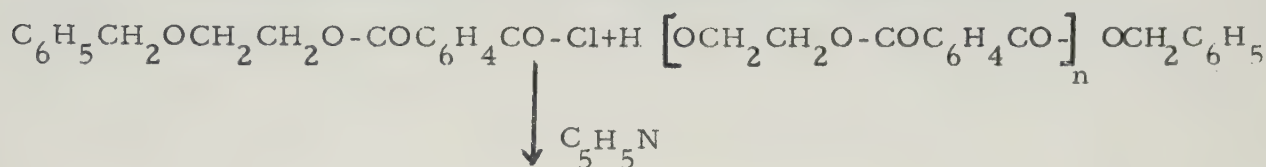


L'utilisation d'un autre dérivé de l'acide téréphtalique, le chlorure du mono-téréphtalate de benzyloxy-éthyle, permet à ZAHN, BORSTLAP et VALK (6) de préparer les oligoesters-diols et leurs diéthers benzyliques jusqu'au pentamère ($n=5$).





Ils préparèrent aussi les oligo-hydroxyacides jusqu'au trimère, en faisant réagir un mono-chlorure d'acide et un mono-alcool d'après la réaction :



Les diesters méthyliques des oligo-diacides furent synthétisés par ZAHN et VALK (7) jusqu'au tétramère, et par MERASKENTIS (8) jusqu'à l'hexamère.

Notre travail a été :

1° - d'introduire, dans la synthèse des oligomères du polytérophtalate de glycol, le groupement tertibutyle comme groupe protecteur de fonctions hydroxyles, afin d'obtenir de nouvelles séries d'oligomères, et d'essayer une nouvelle méthode utilisant un support solide.

2° - de synthétiser des oligomères et des pléionomères de masses moléculaires élevées, d'étudier la variation de leurs propriétés physiques lorsque la longueur de chaîne augmente, et de les comparer avec celles du haut polymère.

L'application de la chromatographie en couche mince a ouvert de grandes possibilités. Elle permet de vérifier la pureté des produits obtenus et de suivre l'évolution des réactions.

CHAPITRE I

UTILISATION DU GROUPE TERTIOBUTYLE COMME GROUPE PROTECTEUR DE FONCTIONS HYDROXYLES

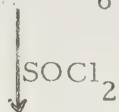
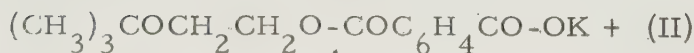
Dans la synthèse des oligomères du polytéréphtalate de glycol, ZAHN et coll. (1-7) ont protégé les groupes hydroxyles par le groupement benzyle. Nous avons remarqué que le clivage de ce groupe protecteur, même par hydrogénolyse en présence de catalyseur, ne se fait que partiellement pour les oligomères de rang élevé. Nous avons remplacé le groupe benzyle par le groupe tertibutyle qui a l'avantage d'augmenter la solubilité des oligoesters et de se cliver quantitativement en phase homogène ou hétérogène, en présence d'acide trifluoroacétique à température ordinaire. Le groupe tertibutyle a déjà été utilisé comme groupe protecteur de la fonction hydroxyle par BEYERMAN et BONTEHOE (9) dans la synthèse peptidique, et par BEYERMAN et HEISZWOLF (10), dans la synthèse de stéroïdes.

Nous avons étudié une méthode de synthèse classique analogue à celle utilisée par ZAHN, BORSTLAP et VALK (6), et une nouvelle méthode introduite récemment par MERRIFIELD (11). Le réactif de départ pour ces deux méthodes est le chlorure de mono-téréphtalate de tertibutoxyéthyle.

I - PREPARATION DU CHLORURE DE MONO-TEREPHTALATE DE TERTIOBUTOXYETHYLE

La méthode d'obtention de ce chlorure d'acide est inspirée de celle utilisée par ZAHN et coll. (6) pour synthétiser le chlorure de mono-téréphtalate de benzyloxyéthyle. Il nous a fallu tenir compte du fait que le groupe tertibutyle est beaucoup moins stable que le groupe benzyloxy, et changer les conditions expérimentales de certaines réactions.

Plan des réactions effectuées

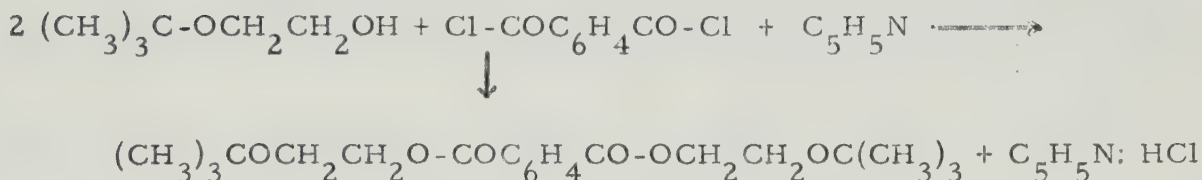


1 - Obtention du tertibutoxy-2 éthanol-1 t-Bu, G, H



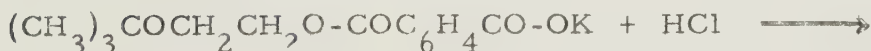
La synthèse d'un éther-alcool, le benzyloxy-2 éthanol-1, à partir de monoglycolate de sodium et de chlorure de benzyle, était déjà décrite dans la littérature (12). Nous avons obtenu le tertibutoxy-2 éthanol-1 d'une façon analogue.

2 - Obtention du téréphtalate de tertibutoxyéthyle
t-Bu(G-T)G, t-Bu.



Nous avons utilisé la même méthode que ZAHN et coll. (6), pour la synthèse du téréphtalate de benzyloxyéthyle.

3 - Obtention du mono-téréphtalate de tertibutoxyéthyle
t-Bu(G-T)OH

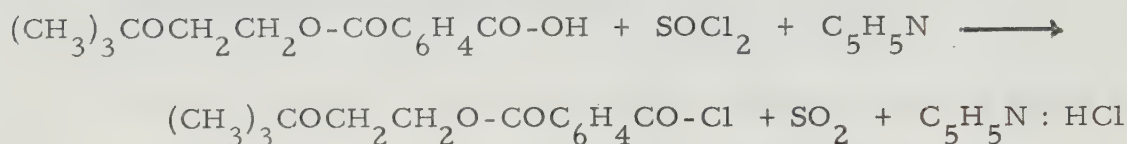


La saponification partielle du téréphtalate de tertibutoxyéthyle peut être effectuée à l'aide d'une quantité calculée de potasse. Cette réaction est quantitative à deux conditions :

a- La potasse doit être dissoute dans l'alcool qui sera libéré lors de la saponification (ici le tertibutoxy-2 éthanol-1). L'utilisation d'une solution de potasse méthanolique ou éthanolique, conduit rapidement à une saponification totale.

b- La température doit rester inférieure à 40°.

4 - Obtention du chlorure de mono-téréphtalate de tertibutoxy-
éthyle t-Bu(G-T)Cl



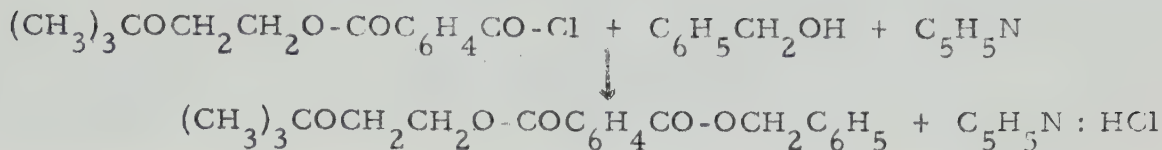
La chloruration du mono-téréphtalate de tertibutoxyéthyle est très délicate car le groupe tertibutyle se clive très facilement en milieu acide. On le dissout dans un mélange benzène anhydre-pyridine et on le traite à 20° par une solution de chlorure de thionyle dans du benzène.

Si les proportions chlorure de thionyle-pyridine-solvant sont convenablement choisies, il n'y a pas clivage du groupe tertibutyle, ce qui peut être mis en évidence de la façon suivante : le téréphtalate de tertibutoxyéthyle soumis au même traitement que l'acide lors de sa chloruration, reste inchangé. S'il y avait scission des groupes protecteurs, nous aurions apparition de téréphtalate de glycol, décelable par chromatographie.

Le chlorure de mono-téréphtalate de tertibutoxyéthyle obtenu par évaporation du mélange réactionnel, est une huile jaunâtre que l'on doit utiliser immédiatement.

Dérivés cristallisés

Ils nous permettent de mettre en évidence la présence du groupe tertibutyle et de la fonction chlorure d'acide.

a- t-Bu(G-T)OBz

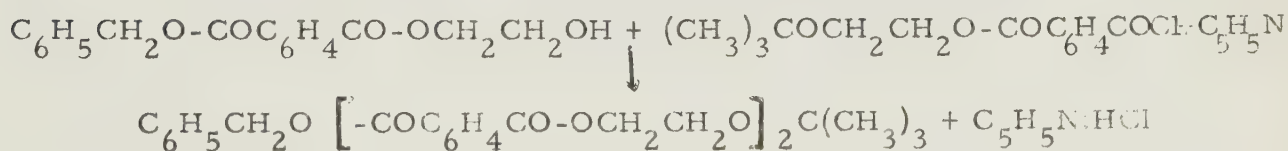
La libération de la fonction hydroxyle peut être effectuée à l'aide d'acide trifluoroacétique.



L'ester-alcool obtenu est identique à celui synthétisé par ZAHN et KRZIKALLA (4) suivant la réaction :



Par hydrogénéolyse en présence de palladium on peut régénérer l'acide initial. Le groupe tertibutyle n'est pas clivé dans ces conditions.

b- t-Bu(G-T)₂OBz

Par clivage sélectif, on obtient l'ester benzylique ou l'éther tertibutylique du dimère oligo-hydroxyacide.

II - SYNTHESE D'OLIGOMERES EN SOLUTION

Les réactions que nous avons effectuées ont pour but d'étudier la réactivité du chlorure de mono-téréphtalate de tertibutoxyéthyle, et le clivage du groupe tertibutyle par l'acide trifluoroacétique (9-10).

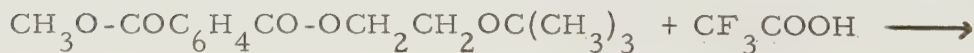
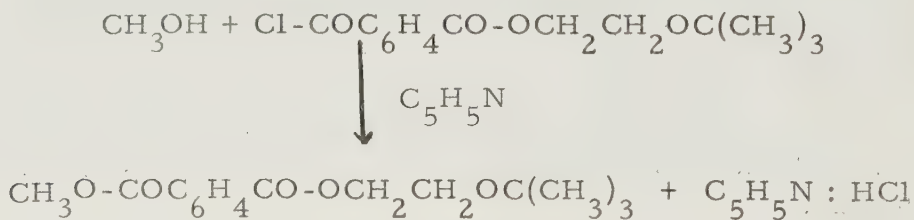
1 - Esters méthyliques - éthers tertibutyliques des oligo-hydroxyacides



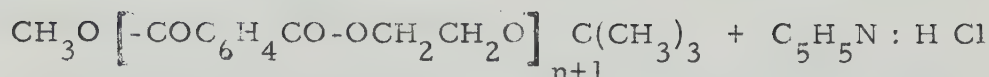
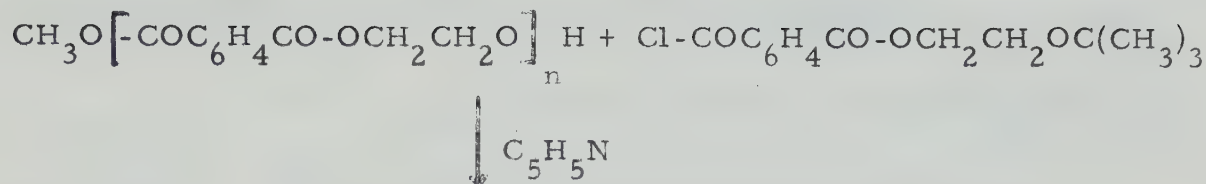
Cette série d'oligomères nous a servi de modèle pour la méthode de synthèse utilisant un support solide (11). En effet dans les deux cas, la fonction acide est bloquée et l'allongement de la chaîne se fait toujours du même côté, après libération de la fonction hydroxyle.

Le groupe méthyle protégeant la fonction carboxyle n'est pas clivé par l'acide trifluoroacétique.

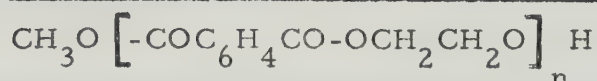
On peut résumer les réactions effectuées, de la façon suivante:



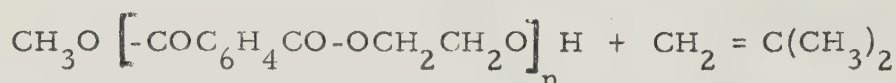
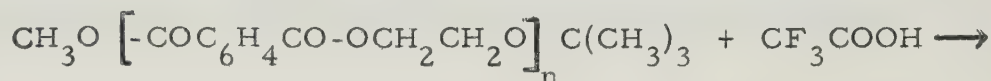
Puis d'une façon générale :



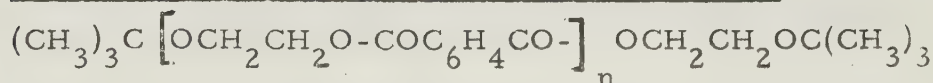
2 - Esters méthyliques des oligo-hydroxyacides



On les obtient en traitant les oligomères de la série précédente par l'acide trifluoroacétique. La réaction générale s'écrit :



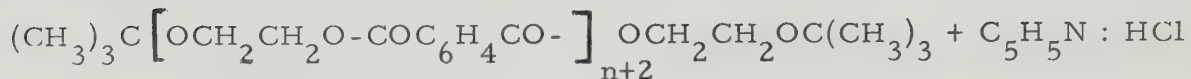
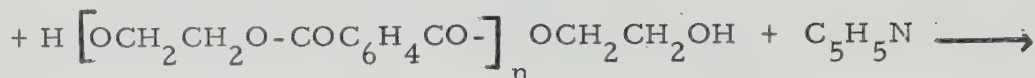
3 - Diéthers tertiobutyliques des oligoesters-diols



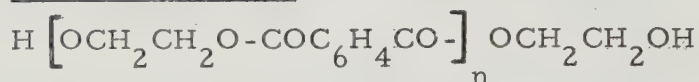
Sous l'action de l'acide trifluoroacétique, ces oligomères conduiront aux oligoesters-diols. Le clivage du groupe tertiobutyle s'effectue beaucoup plus rapidement que celui du groupe benzyle. Les produits obtenus nous serviront dans la synthèse de pléionomères.



Puis d'une façon générale :

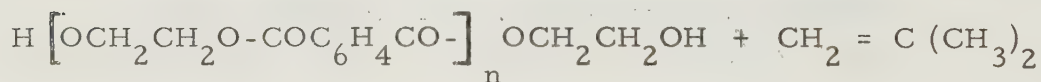


4 - Oligoesters-diols



Les diéthers tertibutyliques conduisent aux oligoesters-diols correspondants, par action de l'acide trifluoroacétique.

Réaction



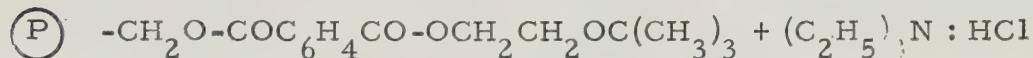
Les produits obtenus correspondent avec ceux synthétisés d'une façon différente par ZAHN et coll. (4-8).

III - SYNTHESE UTILISANT UN SUPPORT SOLIDE

Le problème principal de la synthèse des oligomères et des pléionomères, est la séparation et la purification des produits désirés. La méthode, introduite par MERRIFIELD (11) dans la synthèse peptidique, a l'avantage de permettre l'élimination des réactifs de départ et des produits secondaires, par simple lavage.

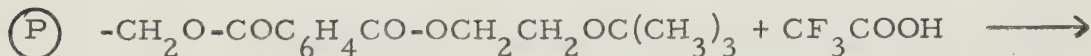
Le support solide utilisé est un copolymère (polystyrène 2 % divinylbenzène) chlorométhylé, auquel on peut accrocher successivement de nouveaux produits, ou dans notre cas de nouvelles unités $\left[-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{COC}_6\text{H}_4\text{CO}- \right]$. Les réactions à effectuer sont les suivantes :

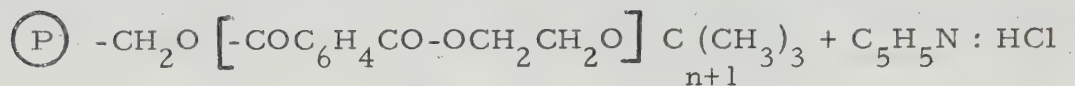
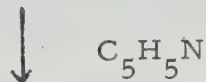
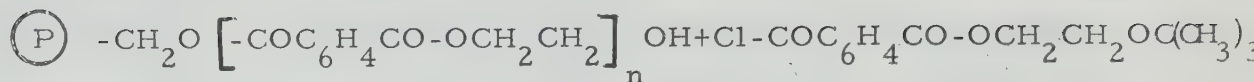
1 - Estérification des chlores du copolymère



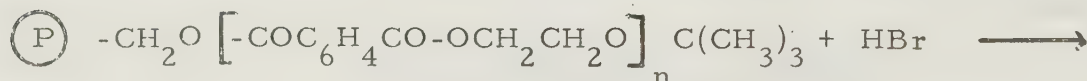
Comme dans la synthèse peptidique (11), le rendement de la réaction est assez faible (30-40 %). Les réactifs de départ et les produits de réaction sont éliminés par simple lavage au moyen de différents solvants. La première unité reste accrochée au copolymère insoluble.

2 - Clivage du groupe tertibutyle



3 - Allongement de la chaîne4 - Libération de la chaîne

Après avoir effectué la réaction précédente plusieurs fois, l'oligomère et le copolymère sont séparés par acidolyse de la première liaison ester.



PARTIE EXPERIMENTALE

I - PREPARATION DU CHLORURE DE MONO-TEREPHTALATE DE TERTIOBUTOXYETHYLE t-Bu(G-T)Cl

1 - Tertiobutoxy-2 éthanol-1 t-Bu. G. H $C_6H_{14}O_2$

Réaction :



- Le monoglycolate de sodium est obtenu en ajoutant lentement trois moles de sodium à vingt moles d'éthylène-glycol. La température est maintenue entre 0 et 5°C afin d'éviter la formation de diglycolate de sodium. Le produit, obtenu après dissolution totale du sodium métallique, n'est pas isolé, mais utilisé immédiatement.

- Après avoir ajouté six moles de chlorure de tertiobutyle (100 % en excès) à la solution précédente, on laisse réagir trois jours à 40°C. Le chlorure de sodium formé est filtré. La solution est traitée par de l'éther, puis par de l'eau. La phase supérieure contenant l'éther et le tertiobutoxy-2 éthanol-1 est ensuite soumise, après séchage, à une distillation fractionnée.

$$\text{Rdt} = 55 \% \\ n_D^{25} = 1,4160$$

$$\text{Eb}_{760} = 152-155^\circ$$

$$\text{Eb}_{15} = 46-50^\circ$$

Analyse $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$

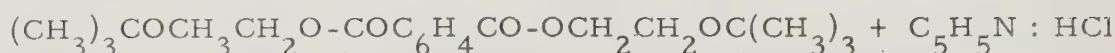
Calc % : C 60,98 H 11,93
Tr. : 60,90 11,91

2 - Téréphtalate de tertibutoxyéthyle

t-Bu(G-T)G.t-Bu

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_6$

Réaction :



On dissout 0,3 mole de chlorure de téréphtaloyle dans 100 cm³ de dioxanne anhydre que l'on chauffe jusqu'à 80°C. On y ajoute lentement 150 cm³ d'une solution de dioxanne contenant 0,66 mole de tertibutoxy-2 éthanol-1 et 0,66 mole de pyridine (10 % en excès).

Temps de réaction : 3 heures.

Le chlorhydrate de pyridine formé est filtré. La solution est évaporée sous pression réduite, et le résidu est recristallisé dans le mélange eau-acétone 60 %.

$$\text{Rdt} = 70 \%$$

$$\text{F} = 50-53^\circ$$

Chromatographie : (dioxanne-benzène 10 %) Rf = 0,51

Analyse $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_6$

Calc % : C 65,55 H 8,24

Tr. : 65,38 8,14

3 - Mono-téréphtalate de tertibutoxyéthyle

t-Bu(G-T)OH

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5$

Réactions :

- On place dans un ballon 0,2 mole de téréphtalate de tertio-butoxyéthyle, et 150 cm³ de benzène anhydre refroidi. On ajoute, goutte à goutte, à la solution fortement agitée, 100 cm³ d'une solution de potasse tertio-butoxyéthylque 2 N. Le sel de potassium formé, précipite immédiatement. Il est si volumineux qu'il faut rajouter 100 cm³ de benzène pour avoir une agitation suffisante. Dès que la solution est redevenue neutre, on filtre le précipité, on le lave avec du benzène et de l'éther anhydre, et on le sèche sous pression réduite vers 100°.

- Le sel de potassium en solution dans 200 cm³ d'eau est traité par une solution 0,5 N d'acide chlorhydrique. Le mono-téréphtalate de tertio-butoxyéthyle libéré, précipite.

Recristallisation dans les mélanges acétone-eau 50 % et benzène-éther de pétrole 60 %.

Rdt = 90 %

F = 163-166

Chromatographie :

(Ethanol-triéthylamine-glycol 65-25-10) R_f = 0,77

Analyse

C₁₄H₁₈O₅

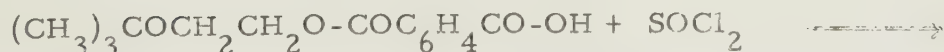
Calc % : C 63,15 H 6,81

Tr : 63,54 6,90

4 - Chlorure de mono-téréphtalate de tertio-butoxyéthyle

t-Bu(G-T)Cl

C₁₄H₁₇O₄Cl

Réaction :

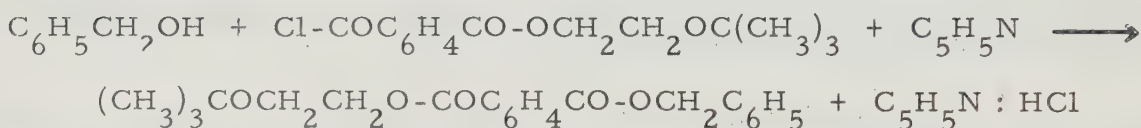
On dissout 0,02 mole d'acide, dans 50 cm³ de benzène et 15,6 cm³ de pyridine (0,2 mole). On ajoute ensuite, à température ordinaire, 4,76 cm³ de chlorure de thionyle en solution dans 40 cm³ de benzène.

Le chlorhydrate de pyridine précipite rapidement, et la solution devient jaunâtre.

Temps de réaction : 2 heures.

La solution filtrée, est évaporée sous pression réduite. Le résidu est lavé plusieurs fois avec du benzène anhydre, que l'on évapore, afin d'éliminer les traces de chlorure de thionyle. Le chlorure d'acide est un liquide jaunâtre, que nous utilisons immédiatement.

Dérivés cristallisés



On chauffe vers 80° dans le dioxanne, des quantités équivalentes d'alcool et de chlorure d'acide.

Temps de réaction 3 heures.

Recristallisation acétone-eau 40 %.

Rdt = 70 %

F = 49-51°

Analyse

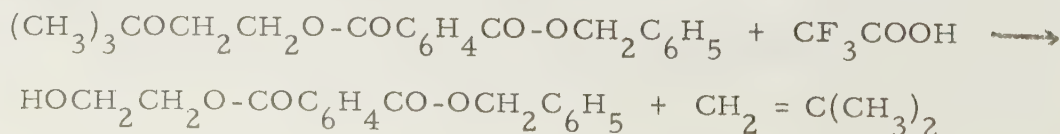


Calc	% :	C	70,77	H	6,78
Tr	:		70,69		6,84

Action de l'acide trifluoroacétique

2 g du produit précédemment obtenu, sont dissous dans 20 cm³ d'acide trifluoroacétique à température ordinaire. Après 15 minutes de traitement, on évapore l'acide trifluoroacétique sous pression réduite, et on recristallise le résidu dans le mélange benzène-éther de pétrole 50 %.

Réaction :



L'ester benzylique du monomère hydroxyacide, a un point de fusion très distinct de celui du composé de départ.



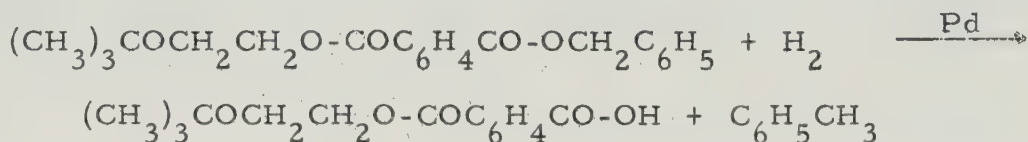
En accord avec KRZIKALLA (4) $F = 76^\circ$

Hydrogénolyse

2 g du dérivé cristallisé, sont placés dans une fiole. On ajoute 100 cm³ de dioxanne et 0,4 g de palladium. Après avoir purgé la fiole, on fait barbotter un courant d'hydrogène et on amène la température à 90°.

Pendant toute la réaction (5 à 6 heures), la solution est fortement agitée.

Réaction:



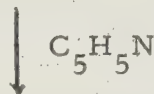
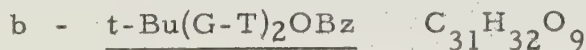
Après filtration du palladium, on évapore le dioxanne, et on recristallise le résidu dans le mélange benzène-éther de pétrole 60 %.

Rdt = 95 % $F = 163-166^\circ$

Chromatographie :

(Ethanol-triéthylamine-glycol 65-25-10) $R_f = 0,77$

Nous avons donc bien régénéré le mono-téréphtalate de tertibutoxyéthyle.



On le prépare à partir du chlorure de mono-téréphtalate de tertibutoxy-éthyle, et de l'ester benzylique du monomère hydroxyacide. Ce dernier est obtenu par traitement du premier dérivé cristallisé par l'acide trifluoroacétique.

Recristallisation dans le mélange acétone-eau 50 %.

Rdt = 68 %

F = 60°

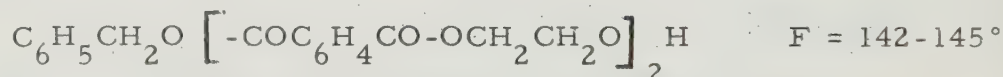
Analyse

$C_{31}H_{32}O_9$

Calc % : C 67,87 H 5,89
Tr : 68,09 5,86

Action de l'acide trifluoroacétique

Libération de la fonction hydroxyle et obtention de l'ester benzylique du dimère hydroxyacide.

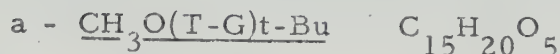


En accord avec KRZIKALLA (4)

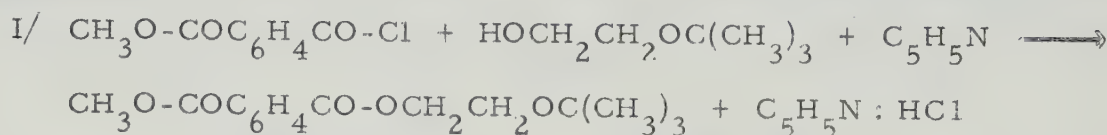
F = 143°

II - SYNTHÈSE D'OLIGOMERES EN SOLUTION

1 - Esters méthyliques-éthers tertibutyliques des oligo-hydroxyacides $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_n\text{t-Bu}$



Réaction :



0,11 mole de chlorure d'acide (10 % en excès) obtenu selon KRZIKALLA (4), 0,1 mole de tertibutoxy-2 éthanol-1 et 0,11 mole de pyridine (10 % en excès), en solution dans 100 cm³ de dioxanne anhydre, sont chauffées à 80° pendant 3 heures.

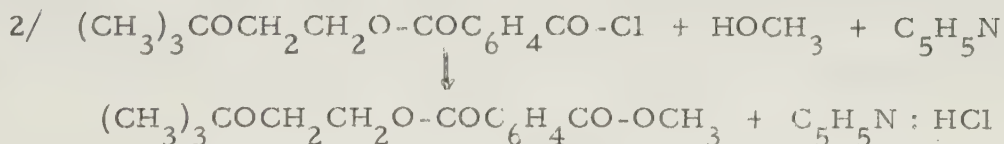
Après filtration du chlorhydrate de pyridine, on évapore la solution sous pression réduite. Le résidu est repris par un mélange benzène-éther de pétrole 30 %.

L'excès de chlorure d'acide précipite, tandis que le produit désiré reste dissous. Après une nouvelle évaporation de la solution, le produit obtenu est recristallisé dans l'éther de pétrole froid (-10°). Il est soluble à température ordinaire dans tous les solvants organiques.

Rdt = 79 %

F = 50-53°C

Réaction :



On l'obtient aussi, à partir de 0,03 mole de chlorure de mono-téréphtalate de tertibutoxyéthyle, de 0,02 mole de méthanol et de 0,03 mole de pyridine.

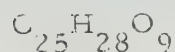
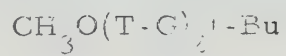
Rdt = 68 %

F = 50-53°C

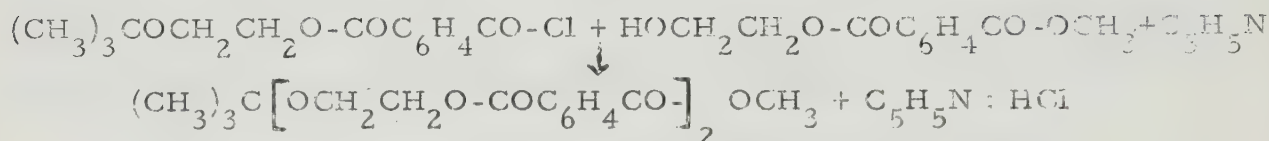
Chromatographie : (dioxanne-benzène 10 %) R_f = 0,53

Analyse : $C_{15}H_{20}O_5$

Calc % : C 64,28 H 7,14
Tr : 64,02



Réaction :



On le prépare à partir de 0,03 mole de chlorure de mono-téréphtalate de tertibutoxyéthyle et de 0,02 mole d'ester-méthyllique du monomère hydroxyacide.

La solution refroidie, est versée dans l'eau. Le chlorhydrate de pyridine se dissout, et le précipité est recristallisé dans le mélange éther-éther de pétrole.

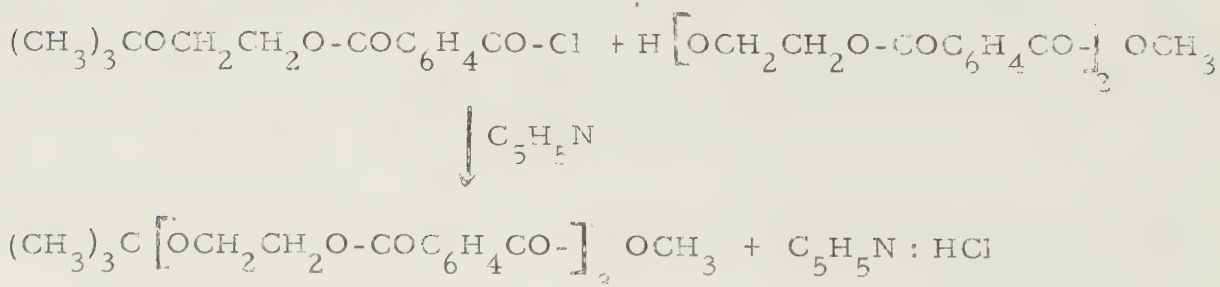
Rdt = 66 %

F = 82-84°

Chromatographie : (dioxanne-benzène 10 %) Rf = 0,49

Analyse $C_{25}H_{28}O_9$

Calc % : C 63,55 H 5,97
Tr : 63,73 6,06



Préparé comme précédemment, à partir de 0,03 mole de chlorure d'acide, de 0,02 mole de l'ester méthyllique du dimère oligo-

hydroxyacide, et de 0,03 mole de pyridine.

Mêmes conditions opératoires que pour (a) et (b).

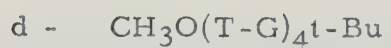
Recristallisation dans l'éthanol.

Rdt = 60 %

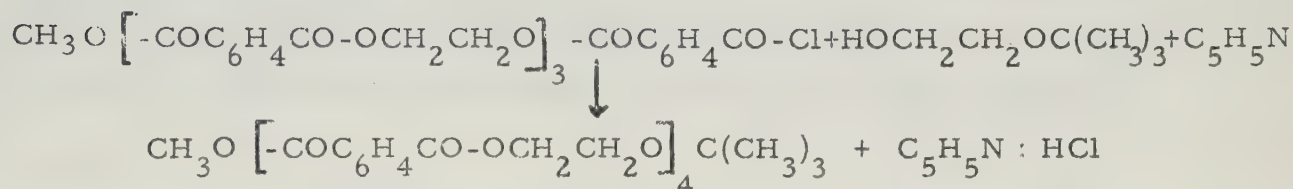
F = 138-140°

Chromatographie : (dioxanne-benzène 10 %) Rf = 0,44

<u>Analyse</u>	$C_{35}H_{36}O_{13}$	Calc % :	C	63,25	H	5,45
		Tr :		63,21		5,54



Réaction :



0,0026 mole de chlorure du mono-ester méthylique du trimère oligo-diacide (α), 0,002 mole de tertibutoxy-2 éthanol-1, et 0,0026 mole de pyridine, en solution dans 50 cm³ de dioxanne anhydre, sont chauffées à 80°C, pendant 4 heures

La solution est ensuite versée dans 100 cm³ d'eau et le précipité obtenu est recristallisé dans le mélange dioxanne-éther de pétrole. On le dissout ensuite dans le mélange dioxanne-tétrachloréthane 50 %, et on filtre la solution sur une colonne de gel de silice de 5 cm de hauteur et 2 cm de diamètre (β). Le produit recueilli est chromatographiquement pur.

Recristallisation dans le mélange dioxanne-éther de pétrole.

Rdt = 71 %

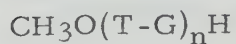
F = 177-178°C

Chromatographie : (dioxanne-benzène 10 %) Rf = 0,41

<u>Analyse</u>	$C_{45}H_{44}O_{17}$	Calc % :	C	63,08	H	5,17
		Tr :		63,31		5,14

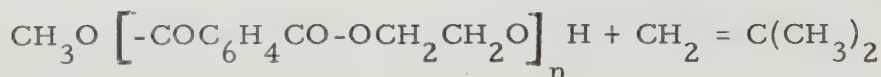
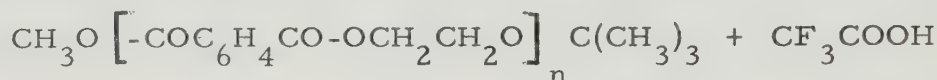
(α) : La préparation de ce chlorure d'acide est décrite p. 49

(β) : Cette méthode de purification est développée p. 52

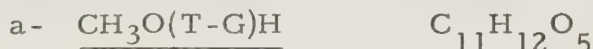
2 - Esters méthyliques des oligo-hydroxyacides

Les éthers tertibutyliques-esters méthyliques précédents, conduisent aux esters méthyliques des oligo-hydroxyacides, par clivage du groupe tertibutyle au moyen de l'acide trifluoroacétique.

Réaction :



On traite environ 5g d'éther tertibutylique-ester méthylique, par 20 cm³ d'acide trifluoroacétique pendant 45 minutes à température ordinaire. Après évaporation sous pression réduite de la solution, le résidu est recristallisé.



Recristallisation dans le mélange benzène-éther de pétrole 50 %.

Rdt = 95 % F = 79-80°

En accord avec KRZIKALLA (4) F = 78

Chromatographie: (dioxanne-benzène 50 %) Rf = 0,58
(méthanol-chloroforme 5 %) Rf = 0,65



Recristallisation dans le benzène.

Rdt = 94 % F = 133-135°

Chromatographie : (dioxanne-benzène 50 %) Rf = 0,61
(méthanol-chloroforme 5 %) Rf = 0,71

<u>Analyse</u>	$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_9$	Calc % :	C	60,58	H	4,84
		Tr	:	60,58		4,83

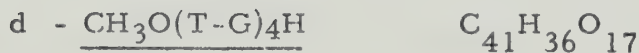


Recristallisation dans le benzène.

Rdt = 95 % F = 175-178°

Chromatographie : (dioxanne-benzène 50 %) Rf = 0,63
(méthanol-chloroforme 5 %) Rf = 0,76

<u>Analyse</u>	$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{O}_{13}$	Calc % :	C	61,18	H	4,63
		Tr :		61,10		4,67



Recristallisation dans le benzène.

Rdt = 96 % F = 206-207°

Chromatographie : Méthanol-chloroforme 5 % Rf = 0,81

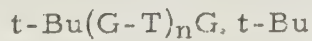
<u>Analyse</u>	$\text{C}_{41}\text{H}_{36}\text{O}_{17}$	Calc % :	C	61,50	H	4,53
		Tr :		61,80		4,59

Remarque:

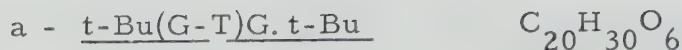
Les substances du type $\text{R}(\text{T-G})\text{R}'$ s'élèvent avec le front du solvant, lorsque l'on utilise le mélange dioxanne benzène 50 %, alors que les oligomères ayant une fonction hydroxyle $\text{R}(\text{T-G})\text{H}$, ont des Rf de l'ordre de 0,6.

On peut donc, de cette façon, suivre chromatographiquement le clivage du groupe tertibutyle et évaporer l'acide trifluoroacétique dès que la réaction est achevée.

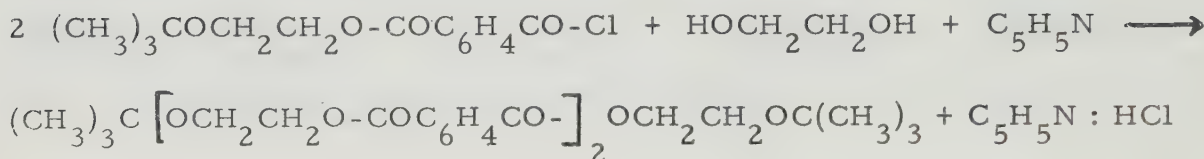
3 - Diéthers tertibutylques des oligoesters-diols



La méthode de préparation des diéthers tertibutylques est analogue à celle utilisée par ZAHN et BORSTLAP (6), dans la synthèse des diéthers benzyliques des oligoesters-diols.



La synthèse du téréphtalate de tertibutoxyéthyle a été décrite lors de la préparation du mono-téréphtalate de tertibutoxyéthyle.



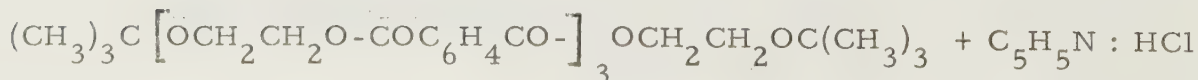
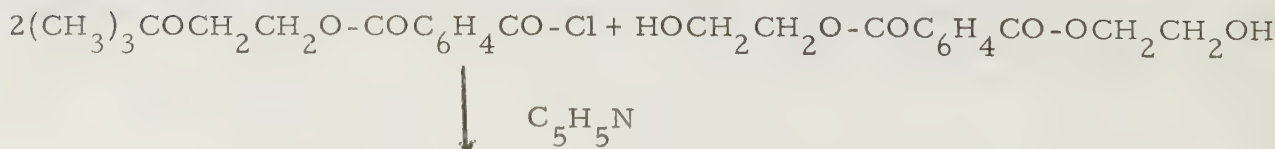
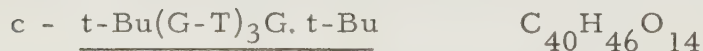
0,06 mole de chlorure de mono-téréphtalate de tertibutoxyéthyle, 0,02 mole d'éthylène-glycol et 0,06 mole de pyridine, en solution dans 100 cm³ de dioxanne, sont chauffées à reflux quelques heures.

Après refroidissement, la solution est évaporée sous pression réduite, et le résidu recristallisé dans le mélange acétone-eau 50 %.

$$\text{Rdt} = 60 \% \quad F = 105-107^\circ$$

Chromatographie : (dioxanne-benzène 10 %) Rf = 0,47

<u>Analyse</u>	$C_{30}H_{38}O_{10}$	Calc % :	C	64,51	H	6,85
		Tr :		64,43		6,77



On l'obtient à partir de 0,08 mole de chlorure de mono-téréphtalate de tertibutoxyéthyle, 0,02 mole de téréphtalate de glycol et 0,06 mole de pyridine.

Même méthode que pour (b).

Recristallisation dans le mélange benzène-éther de pétrole 50 %, puis dans l'éthanol.

Rdt = 68 % F = 132-136°

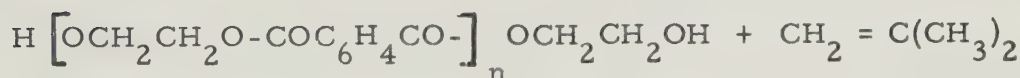
Chromatographie : (dioxanne-benzène 10 %) Rf = 0,43

<u>Analyse</u>	$C_{40}H_{46}O_{14}$	Calc % :	C	63,99	H	6,17
		Tr :		63,90		6,30

4 - Oligoesters-diols $H(G-T)_n G.H$

Le traitement des diéthers tertibutyliques par l'acide trifluoroacétique conduit aux oligoesters-diols correspondants.

Réaction :



Tous les produits obtenus concordent avec ceux isolés par ZAHN et KRZIKALLA (4), et synthétisés par ZAHN et BORSTLAP (6). Nous ne rappelons ici que les points de fusion. Nous donnons les valeurs des Rf dans le solvant de développement dioxanne-benzène 50 %.

a - H(G-T)G.H monomère ester-diol

Recristallisation dans l'eau ou le benzène F = 109°

Chromatographie Rf = 0,70

b - H(G-T)₂G.H. dimère ester-diol

Recristallisation dans le mélange dioxanne-éther de pétrole F = 178°

Chromatographie Rf = 0,75 .

c - H(G-T)₃G.H trimère ester-diol

Recristallisation dans le dioxanne F = 205-207°

Chromatographie Rf = 0,80

III - SYNTHESE UTILISANT UN SUPPORT SOLIDE

Le support utilisé est un copolymère (polystyrène 2 % divinylbenzène) gonflant dans certains solvants, tout en restant insoluble.

Le produit industriel est tout d'abord lavé abondamment à l'aide de soude 1 N, d'acide chlorhydrique 1 N, d'eau, de diméthylformamide et de méthanol, puis séché sous pression réduite à 100°C.

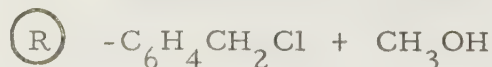
Chlorométhylation du copolymère

25 g de copolymère (polystyrène 2 % divinylbenzène) sont suspendus dans 100 cm³ d'éther mono-chlorométhylé.

On agite la solution pendant 1 heure à 25° pour permettre au copolymère de gonfler, puis on refroidit le mélange réactionnel à 0°.

On ajoute ensuite une solution contenant 1,88 cm³ de tétrachlorure d'étain et 50 cm³ d'éther mono-chlorométhylé.

Réaction :



Après 30 minutes le copolymère est filtré, puis lavé à l'aide de dioxanne, de mélange dioxanne-eau 70 % d'éthanol, etc... Le contenu en chlore est déterminé par titration, il est de 1,36 m.mole/g.

1 - Estérification

5 g de résine chlorométhylée, contenant $1,36 \cdot 10^{-3}$ Cl/g, 2 g de mono-téréphtalate de tertibutoxyéthyle (10 % en excès) et 0,82 g de triéthylamine (10 % excès), sont traités dans le dioxanne à ébullition pendant 3 jours.

La résine est ensuite filtrée et lavée avec du dioxanne, de l'acétone, de l'eau, de l'éthanol, et de l'éther.

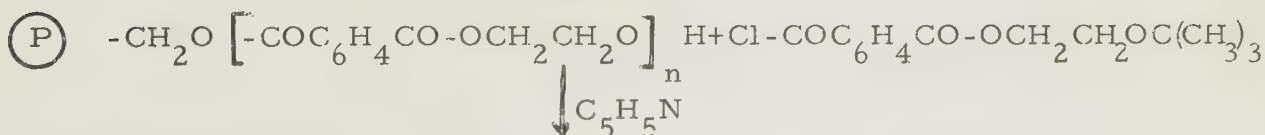
Ces lavages éliminent le chlorhydrate de triéthylamine et l'excès d'acide.

Titration des chlores restants : $0,86 \cdot 10^{-3}$ Cl/g

Rdt de la réaction = 37,5 %.

2 - Clivage du groupe tertibutyle

Les 5 g de résine sont suspendus dans 20 cm³ d'acide trifluoroacétique pendant 2 heures. Après filtration, on lave avec du benzène, du dioxanne, de l'acétone, de l'éthanol et de l'éther.

3 - Allongement de la chaîne

La résine ayant sa fonction hydroxyle libre, est suspendue dans 100 cm³ de dioxanne anhydre. On ajoute 1,5 g de chlorure de monotéréphthalate de tertiobutyle (100 % en excès) et 0,29 g de pyridine (100 % en excès). On laisse réagir 24 heures à 80°C. La résine est ensuite filtrée et lavée, comme dans le premierement.

Remarque :

Cette réaction, suivie d'un nouveau clivage du groupement tertiobutyle, peut être effectuée plusieurs fois.

4 - Libération de l'oligomère

La chaîne formée est libérée de son support solide par acidolyse. La résine est suspendue dans 20 cm³ d'acide trifluoroacétique, et on ajoute 20 cm³ d'une solution 4N d'acide bromhydrique dans l'acide acétique glacial.

On laisse réagir 10 heures, on évapore la solution sous pression réduite, et on reprend le résidu par 100 ml de tétrachloroéthane ou de diméthylformamide.

Nous avons dans une première expérience accroché trois unités $\left[-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{COC}_6\text{H}_4\text{CO}- \right]$. Après libération de la chaîne nous aurions dû obtenir le trimère oligo-hydroxyacide $\text{H} \left[\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{COC}_6\text{H}_4\text{CO}- \right]_3 \text{OH}$.

Le produit que nous avons isolé après acidolyse contenait trois substances, décelables par chromatographie dans le solvant de développement méthanol-chloroforme-glycol 12/45/4.

Dans une deuxième expérience, nous avons augmenté l'excès de chlorure d'acide, les temps de réactions, et accroché quatre unités $\left[-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{COC}_6\text{H}_4\text{CO}- \right]$.

Après libération de la chaîne, nous avons décelé quatre substances au lieu d'une.

Résultats et discussion

Contrairement à la chimie des peptides, où cette nouvelle méthode, bien que controversée, donne des résultats satisfaisants, il

semble qu'elle ne soit pas applicable aux oligomères du polytéréphthalate de glycol. L'obtention de plusieurs produits doit provenir du fait qu'en phase hétérogène les réactions d'allongement ou de scindage, ne s'effectuent pas quantitativement

Il est aussi possible que l'action de l'acide bromhydrique provoque des coupures de chaîne.

On peut remarquer que les conditions requises pour l'établissement des liaisons peptidiques sont très douces, alors que dans notre cas les réactions ont lieu à 90°C , ce qui, à la longue, dégrade le copolymère qui ne gonfle plus

ETUDES PHYSIQUES

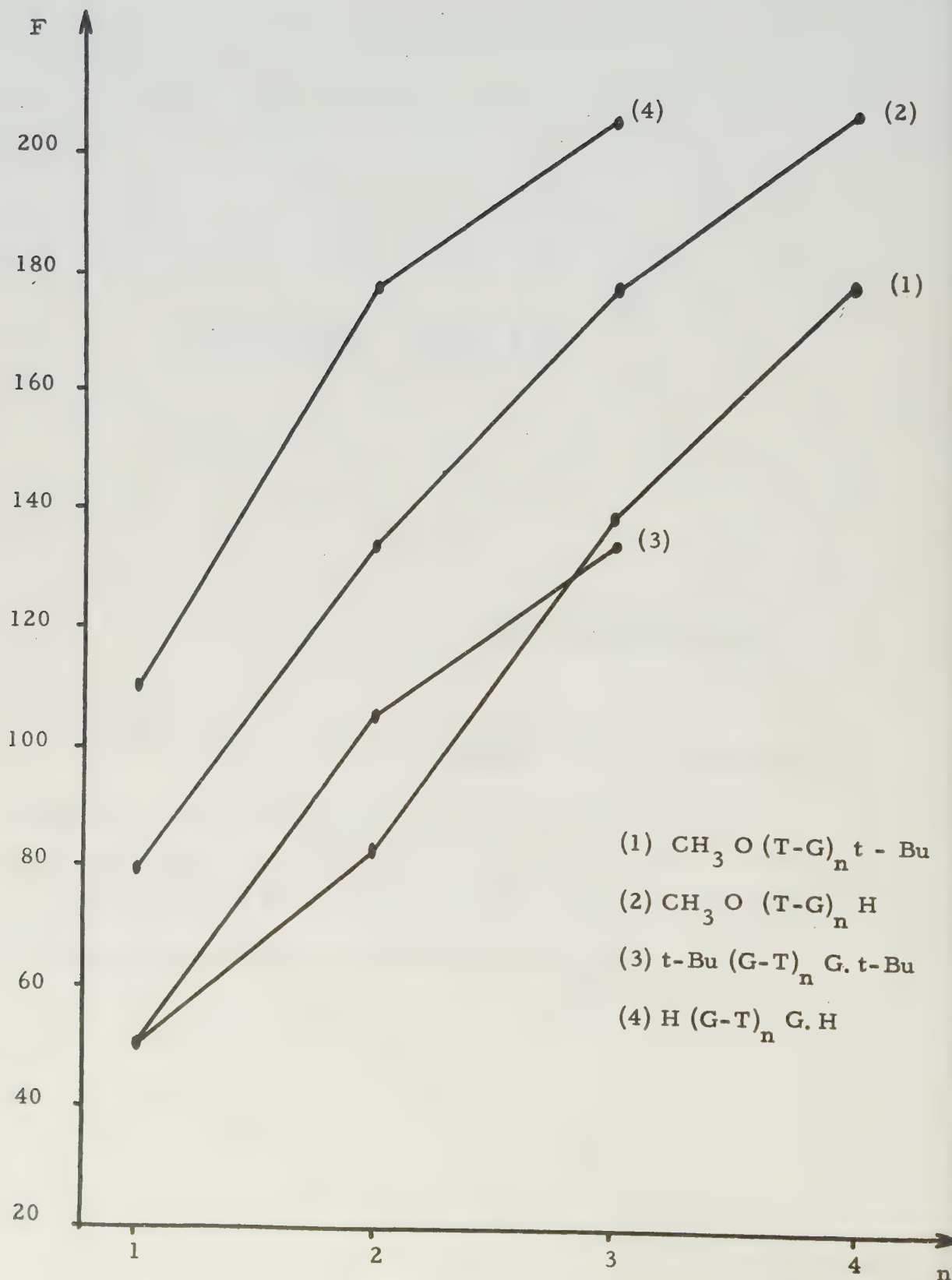
I - POINTS DE FUSION

Tous les oligomères obtenus à l'exception de t-Bu. G. H et t-Bu(G-T)Cl sont des solides.

On remarque que dans une même série, les points de fusion augmentent avec la longueur de chaîne.

Dans des séries différentes, le scindage du groupe tertio-butyle se fait toujours avec augmentation du point de fusion.

Les courbes des points de fusion sont rassemblées dans le graphique suivant .



II - CHROMATOGRAPHIE

Les premiers essais de chromatographie sur papier, des oligoesters-diols, furent effectués par ZAHN et KRZIKALLA (4). Cette méthode se montra vite très insuffisante, et l'application de la chromatographie sur couche mince ouvrit de très grandes possibilités à la chimie des oligomères (13).

Les plaques de verre utilisées supportent une couche de gel de silice (Kieselgel HF²⁵⁴, E Merck AG Darmstadt) de 250 μ , contenant un indicateur fluorescent.

Les substances chromatographiées apparaissent, sous éclairage ultraviolet, bleues foncées, alors que le gel de silice est vert fluorescent.

On utilise différents solvants de développement suivant les groupes terminaux, et le poids moléculaire des oligomères à étudier. On remarque que la chromatographie devient plus délicate, lorsque le poids moléculaire des produits augmente. En effet, certains solvants très bons pour les premiers oligomères (monomère, dimère, trimère) deviennent insuffisants et doivent être remplacés par des diluants plus actifs.

Nous avons donné, après chaque synthèse, le solvant de développement utilisé et le Rf obtenu. Il faut noter que la valeur de ces Rf n'est qu'approximative, elle dépend en effet de l'épaisseur de gel de silice, de sa régularité, etc.....

Il est surtout intéressant pour une série donnée, de noter l'augmentation ou la diminution du Rf en fonction de la longueur de chaîne.

La chromatographie est très intéressante pour l'étude des réactions. Nous avons pu, par exemple, suivre avec précision le clivage du groupe tertiobutyle. En effet, les oligomères protégés ont dans le solvant de développement dioxanne-benzène 10 %, des Rf de l'ordre de 0,5, alors que les oligomères à fonctions hydroxyles, ne sont pas élués.

III - SPECTROSCOPIE DANS L'INFRAROUGE

Le polytéréphtalate de glycol est un des polymères les plus difficiles à analyser spectroscopiquement.

Le nombre des bandes est en effet très élevé et certaines d'entre elles ont des origines encore discutées (14).

De nombreux travaux ont été effectués sur des polymères de pureté des polymères de cristallinités différentes et sur des composés

modèles (15-23). Nous ne reprendrons pas ici, l'étude détaillée de toutes les bandes d'absorption que l'on peut trouver dans tous les ouvrages spécialisés, mais nous discuterons les points les plus caractéristiques des oligomères.

La spectroscopie dans l'infrarouge permet de mettre en évidence la présence de certains groupes protecteurs et d'étudier leurs scissions. Il est aussi très intéressant d'étudier les variations de certaines propriétés des oligomères lorsque leur longueur de chaîne augmente.

1 - Etude du groupe tertiobutyle

Un travail considérable a été effectué par SHEPPARD, SIMPSON et THORNTON (24), pour montrer l'incidence de divers groupements sur les spectres d'absorption des hydrocarbures.

Dans le cas du groupe tertiobutyle, ils donnent les bandes caractéristiques suivantes :

2970 cm ⁻¹	CH ₃ déformation de valence antissymétrique
2914 cm ⁻¹	CH ₃ déformation de valence symétrique
1470-1440 cm ⁻¹	CH ₃ déformation de vibration antissymétrique
1397 cm ⁻¹ } 1370 cm ⁻¹ }	Doublet provenant de la bande à 1380 cm ⁻¹ , due à la déformation de vibration symétrique du groupe méthyle
1250 cm ⁻¹ } 1200 cm ⁻¹ } 930 cm ⁻¹ }	
	Les origines de ces bandes sont encore discutées.
	CH ₃ rotation plane ou déformation de valence ∨ (c-c)
750-710 cm ⁻¹	Déformation de valence symétrique entre le groupe tertiobutyle et le carbone C ₅ .

Si nous retrouvons toutes ces bandes dans le spectre du tertiobutoxy-2 éthanol-1 le plus simple de nos composés, une grande partie d'entre elles sont confondues avec les bandes classiques des oligomères du polytéraphthalate de glycol.

Trois bandes très intenses à 2970 cm⁻¹, 1195 cm⁻¹ et 970 cm⁻¹, nous permettent quand même de déceler facilement la présence du groupe tertiobutyle et d'étudier son clivage.

2 - Clivage du groupe tertiobutyle

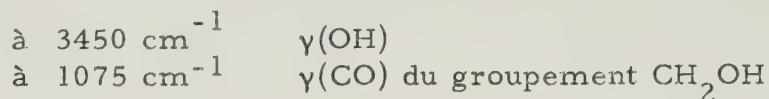
Réaction générale :



La libération d'une ou de deux fonctions hydroxyles provoque des changements très importants dans les spectres infrarouges.

a - Dans le cas des diéthers tertiobutyliques des esters-diols, (spectres A et B), le clivage des groupes protecteurs amène :

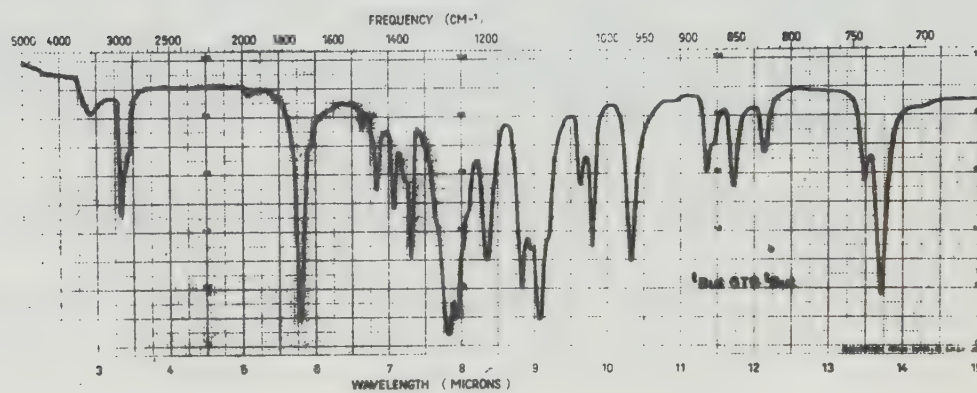
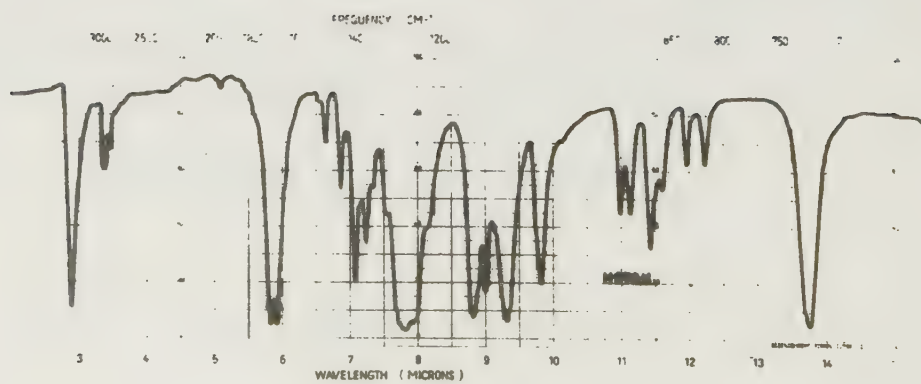
- une très forte diminution de la bande à 2970 cm^{-1}
- la disparition totale des bandes à 1195 cm^{-1} et à 970 cm^{-1} .
- l'apparition des bandes caractéristiques des fonctions hydroxyles

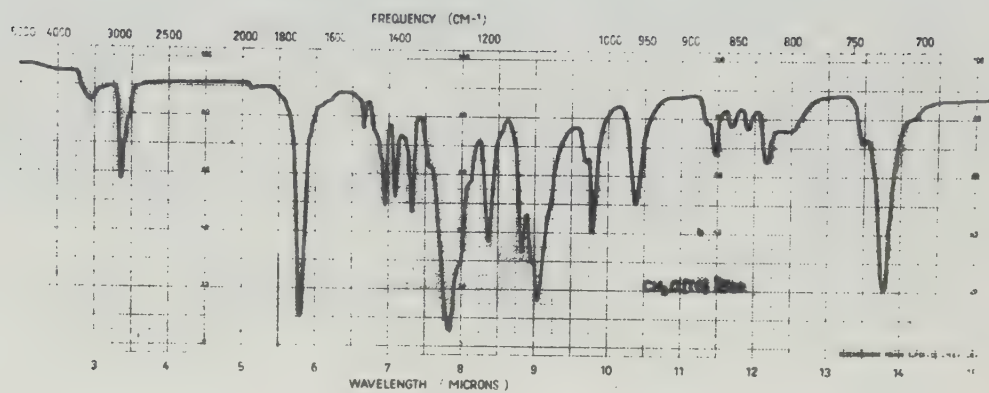
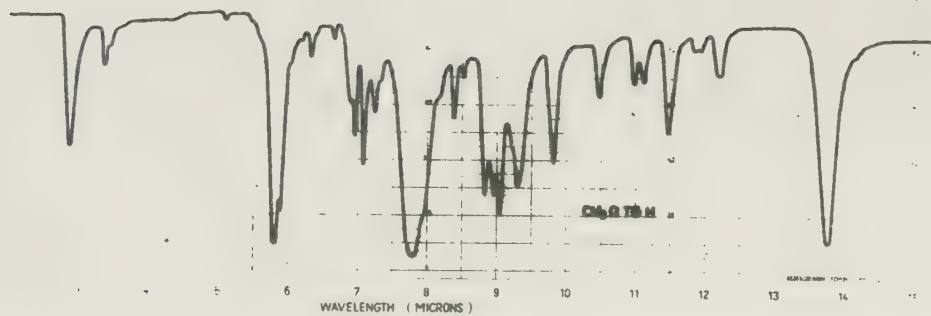


Cette dernière bande est très prononcée pour les oligomères de bas poids moléculaires et décroît lorsque la longueur de chaîne augmente.

b - Dans le cas des éthers tertiobutyliques-esters méthyliques des hydroxyacides, (spectres C et D), la libération de la fonction hydroxyle provoque :

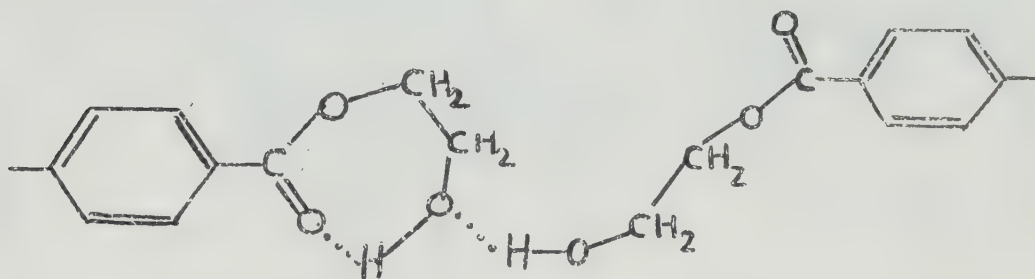
- Une forte diminution des bandes à 2970 cm^{-1} , 1195 cm^{-1} et 965 cm^{-1} , (car il reste encore dans la molécule un groupement méthoxy)
- l'apparition des bandes dues à la fonction hydroxyle (3450 cm^{-1} $\gamma(\text{OH})$; 1075 cm^{-1} $\gamma(\text{C} = \text{O})$).

Spectre At-Bu (G-T) G. t-BuSpectre BH (G-T) G. H.

Spectre C $\text{CH}_3\text{O (T-G) t - Bu}$ Spectre D $\text{CH}_3\text{O (T-G) H}$ 

Remarque :

L'apparition, dans les spectres du téréphtalate de glycol. et du diester méthylique et glycolique de l'acide téréphtalique, d'un doublet à 1720 et 1695 cm^{-1} , correspondrait, d'après MIYAKE (21), à la présence de groupes esters libres et de liaisons hydrogènes



3 - Variation de l'intensité des bandes en fonction de la longueur de chaîne

La relation entre l'intensité des bandes des oligomères, et la longueur de chaîne, sera plus abondamment étudiée par la suite. On n'étudiera que quelques anomalies dues au groupe tertio-butyle.

On remarque dans les spectres des monomères des séries $t\text{-Bu(G-T)}_n\text{G}$, $t\text{-Bu}$ et $\text{CH}_3\text{O(T-G)}_n\text{t-Bu}$, l'absence de la bande à 1342 cm^{-1} et la présence d'absorption intense :

à 2970 , 1462 , 1370 , 1195 , 970 cm^{-1} pour $t\text{-Bu(G-T)}_n\text{G}$, $t\text{-Bu}$

à 2970 , 1440 , 1365 , 1195 , 970 cm^{-1} pour $\text{CH}_3\text{O(T-G)}_n\text{t-Bu}$.

Dès le dimère, nous avons apparition de la bande à 1340 cm^{-1} , et diminution rapide de l'intensité des autres absorptions.

L'aspect général des spectres d'absorption se rapproche très vite de celui du polymère. Le clivage des groupes protecteurs ne provoque alors que de très légers changements.

Les spectres des produits obtenus sont rassemblés à la fin de l'ouvrage.

SPECTRES

N° 1	t-Bu G. H	
N° 2	t-Bu(G-T)OH	
N° 3, 4, 5, 6	$\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_n \text{t-Bu}$	(n = 1-2-3-4)
N° 7, 8, 9, 10	$\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_n \text{H}$	(n = 1-2-3-4)
N° 11, 12, 13	$\text{t-Bu}(\text{G-T})_n \text{G. t-Bu}$	(n = 1-2-3)

IV - DIAGRAMMES DE DEBYE ET SCHERRER

Une étude approfondie, à l'aide des rayons X, de la partie cristalline du polytéréphtalate de glycol a été effectuée par DAUBENY et coll. (25). Ils ont trouvé que les molécules sont presque planes et possèdent un centre de symétrie. Les paramètres de la maille élémentaire triclinique sont les suivants :

$$\begin{array}{ll} a = 4,56 \text{ \AA} & \alpha = 98,5^\circ \\ b = 5,94 \text{ \AA} & \beta = 118^\circ \\ c = 10,75 \text{ \AA} & \gamma = 112^\circ \end{array}$$

La distance $10,75 \text{ \AA}$, de la maille élémentaire, est très proche de la longueur d'une unité

$\left[-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{COC}_6\text{H}_4\text{CO}- \right] \quad (10,9 \text{ \AA})$ complètement étirée et dont les groupes esters sont en position trans.

L'étude comparée des diagrammes des oligomères et du polymère a permis à ZAHN et KRZIKALLA (4) de démontrer que les esters-diols $\text{H}(\text{G-T})_n \text{G. H}$ (n = 3, 4) cristallisent déjà comme le polytéréphtalate de glycol. Les mesures des longues périodes selon KRATKY, renforcent cette idée, si l'on admet l'existence dans le cristal de molécules doubles.

SIEDEL (23) et BORSTLAP (6) montrèrent qu'il existe une grande similitude entre les diagrammes des oligomères des séries $\text{Bz}(\text{G-T})_n \text{G. Bz}$, $\text{BzO}(\text{T-G})_n \text{T. OBz}$ (n = 4, 5), et celui du polymère.

Nous avons, à notre tour, étudié les séries nouvellement synthétisées et rassemblé les résultats obtenus. Les valeurs sont données en Angstroem, et les intensités sont indiquées de la façon suivante :

FF = très forte

F = forte

m = moyen

f = faible

ff = très faible

A - Esters méthyliques-éthers tertibutyliques des hydroxyacides

1- CH₃O(T-G)t-Bu

12, 46(F); 8, 15(F); 5, 43(F); 5, 07(m); 4, 69(F);
4, 13(FF); 3, 92(f); 3, 64(f); 3, 34(F).

2- CH₃O(T-G)₂t-Bu

14, 52(F); 7, 14(f); 6, 13(f); 5, 46(FF); 5, 01(F);
4, 69(F); 4, 22(f); 4, 08(ff); 3, 59(FF);
3, 40(F); 3, 28(F); 2, 82(F).

3- CH₃O(T-G)₃t-Bu

11, 70(f); 5, 28(FF); 4, 63(ff); 3, 96(F);
3, 66(F); 3, 37(F); 2, 75(m).

4- CH₃O(T-G)₄t-Bu

15, 09(f); 5, 47(F); 4, 97(F); 3, 92(F); 3, 40(FF);
2, 75(m).

B - Esters méthyliques des hydroxyacides1- CH₃O(T-G)H

11, 37(m); 5, 54(FF); 5, 08(f); 4, 53(F);
 4, 13(m); 3, 69(FF); 3, 27(F); 3, 09(m);
 2, 77(f); 2, 67(f) .

2- CH₃O(T-G)₂H

9, 81(f); 5, 43(F); 4, 95(m); 4, 69(f); 3, 81(m);
 3, 45(FF); 3, 14(m); 2, 74(f).

3- CH₃O(T-G)₃H

14, 52(f); 9, 57(f); 5, 43(FF); 4, 96(F); 3, 90(F);
 3, 39(FF); 2, 75(m).

4- CH₃O(T-G)₄H

5, 43(F); 4, 95(F); 4, 19(f); 3, 90(F); 3, 40(FF).

Remarque :

Les oligomères de bas poids moléculaires donnent des diagrammes riches en raies.

A partir du tétramère, la ressemblance avec le polymère est déjà satisfaisante. Nous verrons dans le deuxième chapitre, que la concordance est totale à partir de l'octamère.

CHAPITRE II

SYNTHESE D'OLIGOMERES ET DE PLEIONOMERES DE MASSES MOLECULAIRES ELEVEES

PARTIE THEORIQUE

Nous avons synthétisé des oligomères et des pléionomères de la série des diesters méthyliques des oligo-diacides, de poids moléculaires très élevés.

ZAHN et KRZIKALLA (4) synthétisèrent le monomère et le dimère, en faisant réagir le chlorure de monotéréphtalate de méthyle sur l'éthylène-glycol, et le téréphtalate de glycol.

De la même façon ZAHN et VALK (6) obtinrent les trimère et le tétramère diesters méthyliques, à partir du chlorure de monotéréphtalate de méthyle, et des trimère et tétramère oligoesters-diols.

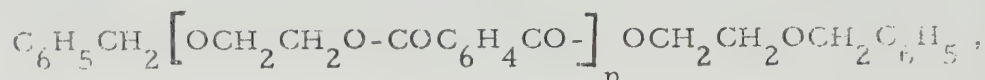
Quelques temps après, ZAHN et coll. (8) allèrent jusqu'à l'hexamère en faisant réagir, le diester méthylique et glycolique de l'acide téréphtalique, sur les trimère et tétramère chlorures d'oligo-diacides.

Ils constatèrent que les réactions s'effectuaient de moins en moins bien, et en déduisirent que la réactivité des groupements hydroxy-les diminuait, lorsque la longueur de chaîne augmentait.

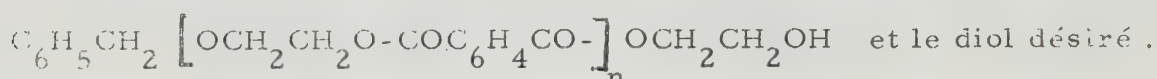
D'après nos expériences, il semblerait que cette supposition ne soit pas exacte, et qu'il faut attribuer cette baisse de réactivité à une augmentation du degré d'impureté des réactifs de départ, lorsque leurs

poids moléculaires augmentent :

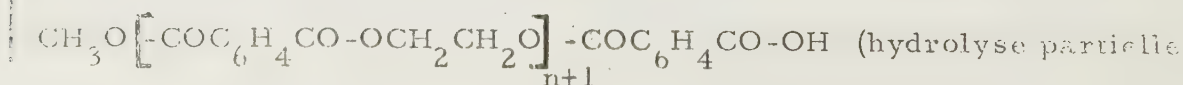
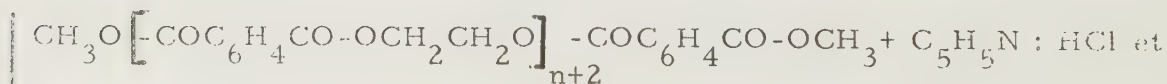
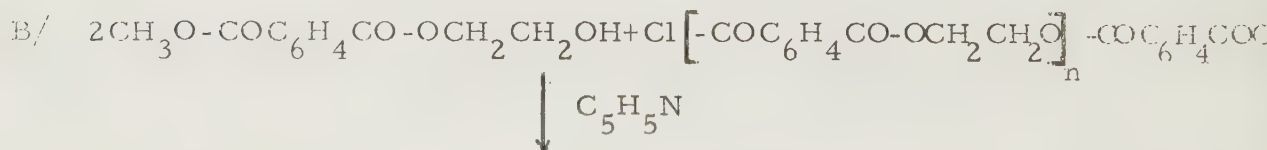
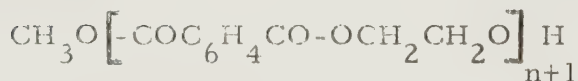
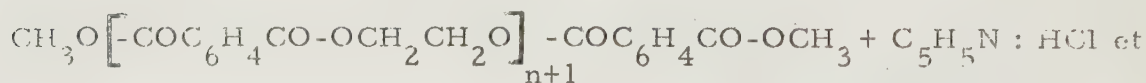
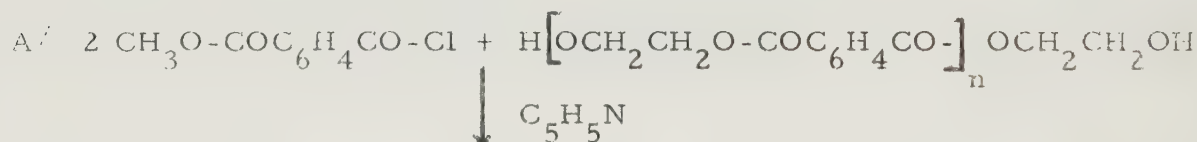
En effet, nous avons remarqué que le clivage des groupes benzyles, dans les conditions utilisées par ZAHN et coll. (6-8), ne s'effectue que partiellement. Dans le cas d'un oligomère de formule :



on obtient un mélange comprenant le produit de départ inchangé, le mono-alcool



D'autre part, la chromatographie sur couche mince permet de montrer que les méthodes de synthèse, utilisées par VALK(6-8) (A) et MERASKENTIS (8) (B), donnent des produits secondaires difficilement éliminables par recristallisation.



du chlorure d'acide)

Notre travail a donc été de trouver une méthode permettant la synthèse rapide de produits chromatographiquement purs. Pour cela, nous avons effectué des réactions du type $2 R-COCl + HO-R'-OH \longrightarrow RCOO-R'-COOR$ dans lesquelles nous avons utilisé un mono-chlorure d'acide, afin d'éviter les réactions secondaires du type B, en très grand excès, pour éliminer la formation de mono-alcool (réaction A).

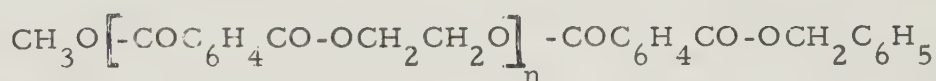
Les masses moléculaires des réactifs de départ $RCO-Cl$ et $HO-R'-OH$ sont petites par rapport au produit final $RCOO-R'-COOR$, afin de faciliter la purification.

Si nous prenons par exemple $R \approx R'$, nous avons un produit final, dont la masse est de l'ordre de $3 R$, que l'on peut relativement bien séparer des produits initiaux.

Nous avons commencé par préparer de nouveaux mono-chlorures d'acides contenant plusieurs unités

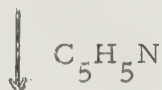


I - PREPARATION DES DIESTERS METHYLIQUES ET BENZyliQUES DES OLIGO-DIACIDES



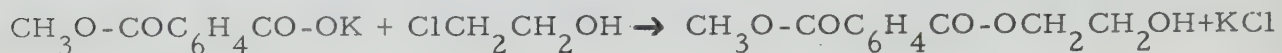
1 - Monomère $CH_3O(T-G)T.OBz$

Réaction :



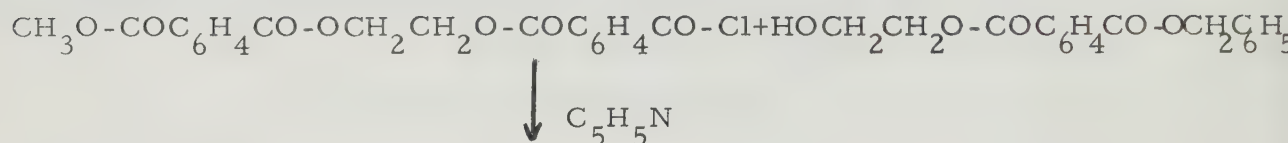
Le chlorure d'acide utilisé a été obtenu suivant la méthode préconisée par ZAHN et SEIDEL (5).

Le mono-alcool peut être préparé en très grande quantité d'après la réaction (4) :

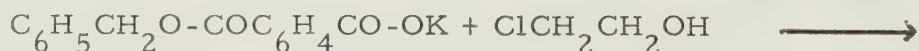


2 - Dimère $\text{CH}_3\text{O}(\text{T}-\text{G})_2\text{T} \cdot \text{OBz}$

Réaction :

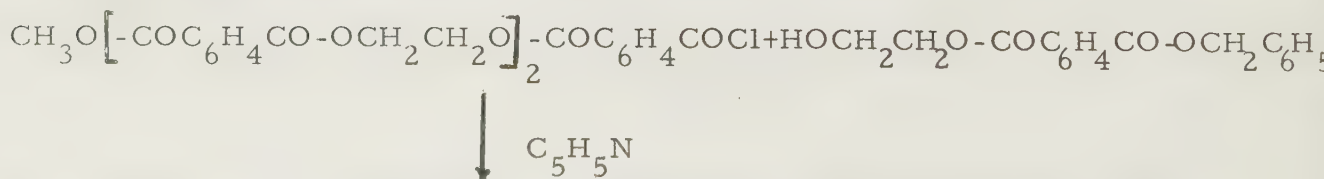


La préparation du chlorure d'acide est décrite dans le paragraphe (III). Le mono-alcool peut être obtenu d'après la réaction (4) :



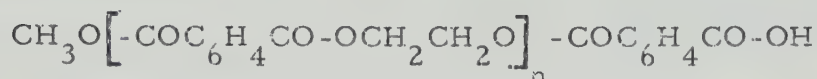
3 - Trimère $\text{CH}_3\text{O}(\text{T}-\text{G})_3\text{T} \cdot \text{OBz}$

Réaction :



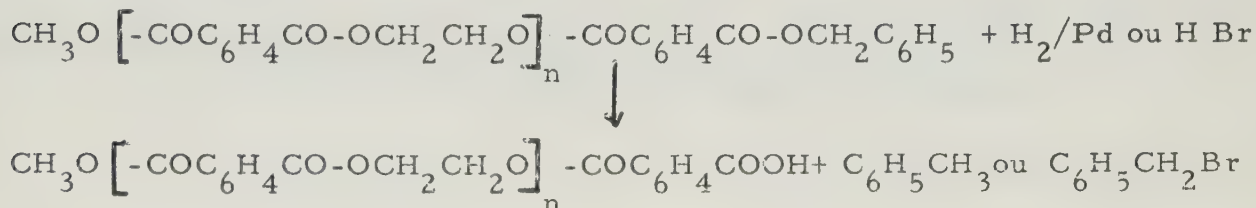
La préparation de l'oligo-chlorure d'acide est décrite dans le paragraphe (III).

II - PREPARATION DES MONO-ESTERS METHYLIQUES DES OLIGO-DIACIDES



Les diesters méthyliques et benzyliques des diacides ont une fonction carboxyle protégée par le groupe benzyloxy, facilement clivable par hydrogénéolyse ou par acidolyse. L'autre est définitivement bloquée par le groupe méthyle.

Réaction générale



Les esters benzyliques peuvent être clivés par hydrogénéolyse en présence de catalyseur (26-27-28), par acidolyse au moyen d'acide bromhydrique dans l'acide acétique glacial (29-30), par action du sodium dans l'ammoniaque liquide (31) ou par saponification (32-33-34). Les deux dernières méthodes provoquent des coupures dans la chaîne de nos oligomères, et ne sont pas utilisables.

Hydrogénéolyse

Les conditions utilisées par ZAHN et coll. (3-10), ont pu être appliquées dans nos travaux.

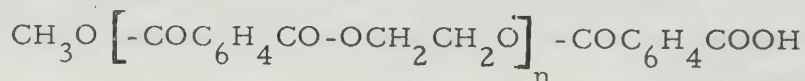
Acidolyse

Les oligomères étant insolubles dans l'acide acétique glacial,

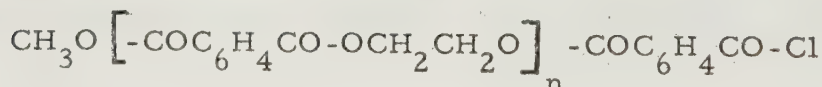
la réaction de scission n'a pas lieu. Il faut dissoudre les produits dans l'acide trifluoroacétique, et ajouter un volume égal d'une solution 4 N d'acide bromhydrique dans l'acide acétique glacial. Dans ces conditions la réaction se fait quantitativement.

Les produits obtenus dans les deux méthodes ont été comparés. Nous n'avons jamais trouvé de différences. Les points de fusion et les analyses élémentaires sont identiques. Dans les deux cas l'apparition de la fonction hydroxyle est mise en évidence par chromatographie et par spectroscopie dans l'infrarouge.

Nous avons obtenu de cette façon le monomère ($n=1$), le dimère ($n=2$), et le trimère ($n=3$) des mono-esters méthyliques des oligo-diacides.

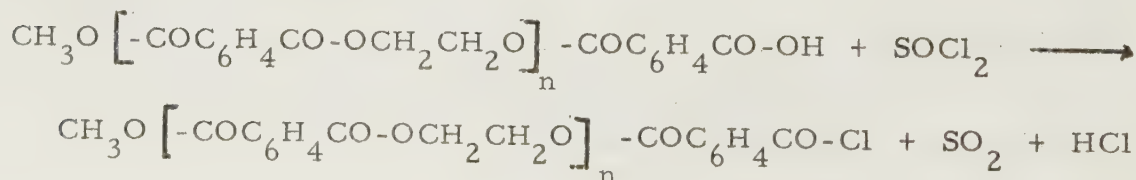


III - PREPARATION DES CHLORURES DES MONO-ESTERS METHYLIQUES DES OLIGO-DIACIDES



Ces chlorures d'acides sont obtenus, à partir des acides précédents, par action du chlorure de thionyle à ébullition. On peut ajouter dans certains cas une ou deux gouttes de pyridine ou de diméthylformamide pour catalyser la réaction.

Réaction générale :



On a obtenu ainsi les chlorures des mono-esters méthyliques des monomères, dimère et trimère oligo-diacides ($n=1-2-3$). Ce sont des composés qui peuvent être très facilement recristallisés et conservés plusieurs jours dans un dessiccateur.

IV - SYNTHESE DES ESTERS METHYLIQUES DES OLIGO-DIACIDES

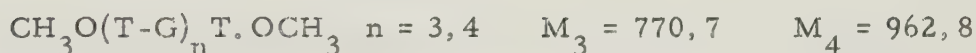


Tous les produits utilisés dans les réactions doivent être chromatographiquement purs. Les chlorures d'acides sont recristallisés deux ou trois fois afin d'éliminer les traces de chlorure de thionyle.

Les réactions doivent avoir lieu dans des solvants anhydres. On utilise toujours un très grand excès de chlorure d'acide afin d'estérifier les deux fonctions hydroxyles de l'oligoester-diol.

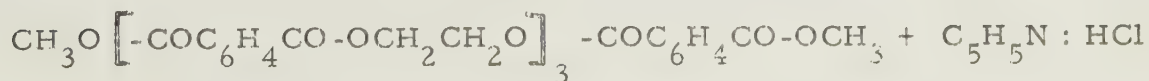
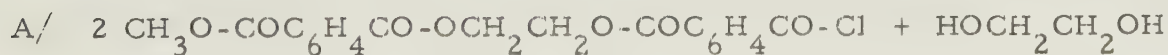
La réaction n'est vraiment totale que pour le trimère et le tétramère. Dans tous les autres cas quelles que soient les conditions expérimentales, on peut déceler chromatographiquement des traces de mono-alcool provenant de l'estérification d'une seule des fonctions hydroxyles. Le rendement de cette réaction secondaire augmente avec la masse moléculaire du produit mono-fonctionnel, qui précipite partiellement en même temps que le diester méthylique, et ne réagit plus.

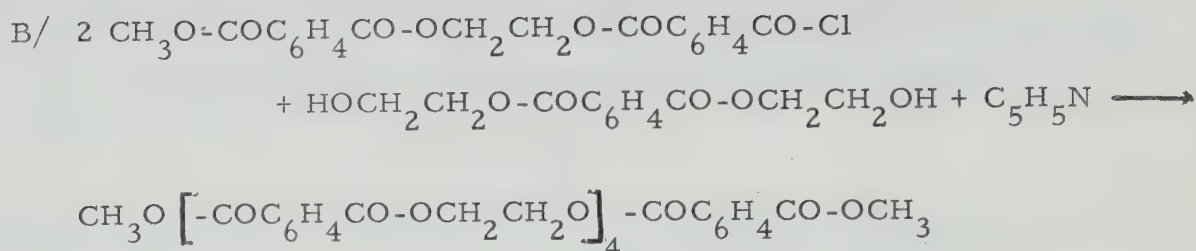
1 - Trimère et tétramère diesters méthyliques



Ces produits ont déjà été synthétisés par ZAHN et coll. (8) d'une autre manière. Les points de fusion publiés sont inférieurs à ceux que nous avons obtenus. Nous avons amélioré les rendements et simplifié la purification des produits. On les prépare à partir du monomère des chlorures d'acides, de l'éthylène glycol (A) et du monomère ester-diol (B)

Réactions :





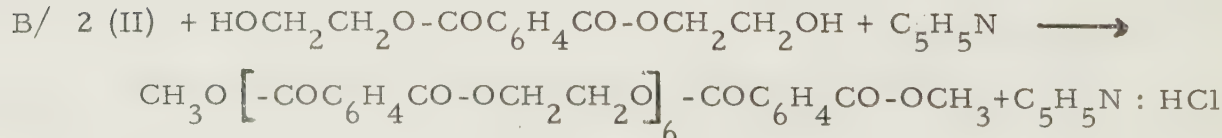
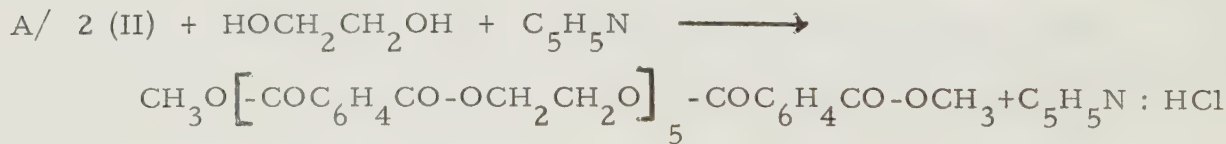
Le trimère et le tétramère diester méthylique sont facilement séparables des réactifs de départ, par simple recristallisation.

2 - Pentamère et hexamère diesters méthyliques



Le dimère chlorure d'acide :

$\text{CH}_3\text{O} \left[-\text{COC}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \right]_2 -\text{COC}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{Cl}$ (II) réagit avec l'éthylène glycol (A) et le téréphtalate d'éthylène-glycol (B) pour donner le pentamère et l'hexamère des esters méthyliques des diacides.



L'élimination de l'excès de chlorure d'acide et des mono-alcools $\text{CH}_3\text{O} \left[-\text{COC}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \right]_n \text{H}$ ($n = 3, 4$) est plus délicate que précédemment. Malgré de très nombreuses cristallisations fractionnées, on peut mettre en évidence par chromatographie dans les mélanges diluants méthanol-chloroforme 5 %, et dioxanne-tétrachloréthane 10 %,

des traces d'impuretés de Rf faibles. Les diesters méthyliques ont dans ces diluants des Rf élevés (0,8). Nous avons essayé d'obtenir la même séparation par chromatographie sur colonne.

Après plusieurs essais, nous nous sommes aperçus qu'une simple filtration de la solution de nos substances dans le mélange dioxane-tétrachloréthane 5 %, sur une colonne de gel de silice de trois à cinq centimètres de hauteur, donne des résultats étonnants.

Les substances de faibles Rf restent dans la colonne, alors que les diesters méthyliques en sortent chromatographiquement purs. Cette méthode très simple nous a ouvert de grandes possibilités, car la purification des produits demandait auparavant un très long travail, souvent sans succès total.

Un des autres avantages de cette méthode de séparation, est l'obtention d'un rendement maximum, les recristallisations se faisant toujours avec perte de produit.

Les points de fusion obtenus sont supérieurs à ceux donnés par ZAHN et coll. (8).

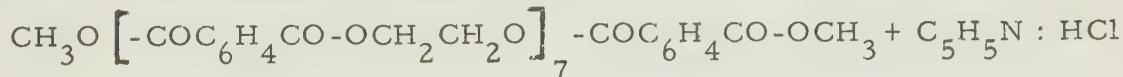
3 - Heptamère, octamère, nonamère et décamère esters méthyliques des oligo-diacides



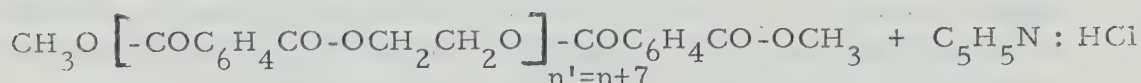
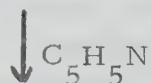
$$M_7 = 1539,3 \quad M_8 = 1731,5 \quad M_9 = 1923,7 \quad M_{10} = 2115,8$$

On a synthétisé ces pléionomères en faisant réagir respectivement le trimère chlorure d'acide :

$\text{CH}_3\text{O} \left[-\text{COC}_6\text{H}_4\text{CO-OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \right]_3 -\text{COC}_6\text{H}_4\text{CO-Cl}$ (III) avec l'éthylène-glycol, le monomère, le dimère et le trimère ester-diols.

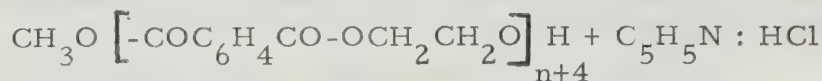


et d'une façon générale :



pour $n = 1, 2, 3$ on obtient $n' = 8, 9, 10$

On a remarqué que le rendement de la réaction secondaire:

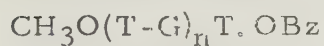


augmente lorsque n augmente. Cela tient au fait que le poids moléculaire du mono-alcool devient élevé et qu'il précipite en même temps que le diester méthylique.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les premiers composés intermédiaires à préparer, sont les esters benzyliques et méthyliques des diacides. Par hydrogénation catalytique, ils conduisent aux mono-esters méthyliques des diacides. Par action du chlorure de thionyle, on obtient les chlorures d'acides correspondants.

I - DIESTERS METHYLIQUES ET BENZyliQUES DES OLIGO-DIACIDES



Réaction



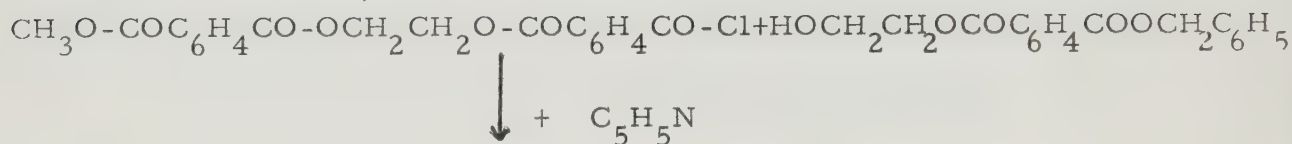
0,2 mole de mono-chlorure d'acide du mono-téréphtalate de méthyle. 0,2 mole de l'ester méthylique et glycolique de l'acide téréphtalique et 0,2 mole de pyridine, sont dissoutes dans 150 cm³ de dioxanne anhydre. On chauffe à reflux pendant 3 heures. Le précipité, obtenu après addition d'eau, est recristallisé dans le mélange benzène-éther de pétrole 50 % et dans l'acétone.

Rdt = 87 %

F = 123-125°

Chromatographie : (dioxanne-benzène) 10 % Rf = 0,74

<u>Analyse</u>	$C_{26}H_{22}O_8$	Calc % :	C	67,53	H	4,79
		Tr :		67,73		5,06

Réaction :

0,2 mole de chlorure d'acide (voir III) et 0,2 mole d'ester méthylique et glycolique de l'acide téréphtalique sont chauffées à l'ébullition, en présence de 0,2 mole de pyridine.

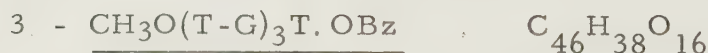
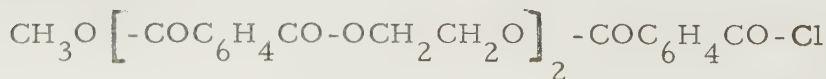
Recristallisation dans l'acétone et le mélange dioxanne-éther de pétrole 60 %.

Rdt = 71 %

F = 162-163°

Chromatographie : (dioxanne-benzène 10 %) Rf = 0,67

<u>Analyse</u>	$C_{36}H_{30}O_{12}$	Calc % :	C	66,05	H	4,61
		Tr :		65,68		4,41

Réaction :

On l'obtient à partir de 0,1 mole de chlorure d'acide (voir III) et de 0,1 mole de l'ester méthylique et glycolique de l'acide téréphtalique.

Recristallisation dans le dioxanne et le diméthylformamide.

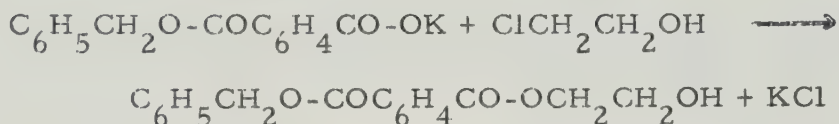
F = 185-186°

Chromatographie : (dioxanne-benzène 10 %) Rf = 0,63

<u>Analyse</u>	$C_{46}H_{38}O_{16}$	Calc. % :	C	65,25	H	4,52
		Tr :		65,07		4,52

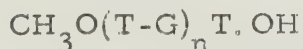
Remarque :

L'ester méthylique et glycolique de l'acide téréphtalique est obtenu suivant la réaction :



250 g de sel de potassium sont versés dans 1 litre de 2-chlor-éthanol, et chauffés à reflux pendant 3 heures. La solution est évaporée sous pression réduite. Le résidu est repris avec de l'eau, puis recristallisé dans le mélange benzène-éther de pétrole.

II - MONO-ESTERS METHYLIQUES DES OLIGO-DIACIDES



Le clivage du groupement protecteur benzyle par hydrogénéolyse ou par acidolyse, conduit aux mono-esters méthyliques des oligo-diacides.

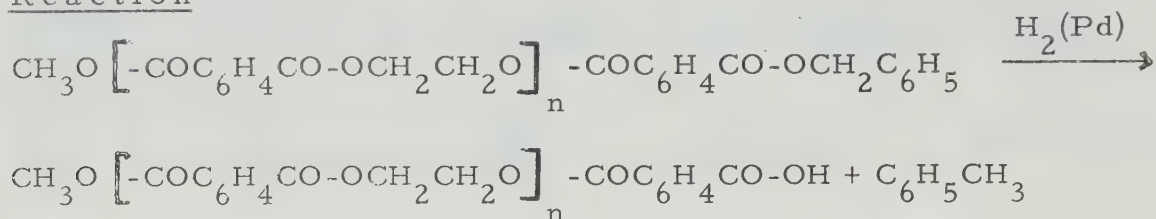
- Hydrogénéolyse en présence de catalyseur

Les esters méthyliques et benzyliques des oligo-diacides sont placés dans une fiole. On ajoute du dioxanne et une quantité de palladium, égale à 30 % du poids de produit à traiter. Après avoir purgé la fiole à l'aide d'azote, on amène la température jusqu'à 90-100°.

Pendant toute la réaction (5 à 6 heures) la solution est fortement agitée à l'aide d'un vibreur.

Après filtration du catalyseur, l'acide formé est précipité par addition d'éther de pétrole, et recristallisé.

Réaction



Préparation du catalyseur (35)

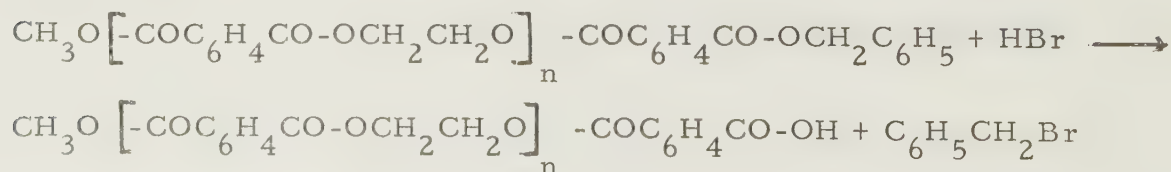
1 g de chlorure de palladium (PdCl_2) est dissous dans 10 ml d'acide chlorhydrique 2 N. On ajoute ensuite 50 cm³ d'eau bouillante, 2 cm³ d'acide formique concentré, et on neutralise le mélange au moyen d'une solution de potasse à 10 %. Le palladium précipite lentement. Lorsque le pH est égal à 7, on filtre le catalyseur et on le lave avec de l'éthanol et du dioxanne.

- Acidolyse

Les esters méthyliques et benzyliques des oligo-diacides, en solution dans l'acide trifluoroacétique, sont traités par une solution d'acide bromhydrique dans l'acide acétique glacial, pendant 8 heures à température ordinaire. Le mélange réactionnel final contient à peu près 2 moles d'acide bromhydrique par litre.

L'acide libéré précipite rapidement. La solution est évaporée sous pression réduite. Le résidu, lavé avec de l'éther anhydre, est recristallisé.

Réaction :



Dans les deux méthodes, nous suivons chromatographiquement l'évolution de la réaction. Les produits protégés ont dans le solvant de développement dioxanne-benzène 10 % des R_f de l'ordre de 0,7-0,8, alors que les acides ne sont pas élués.



Hydrogénolyse :

On l'obtient à partir de 6 g de l'ester méthylique et benzylique du monomère des oligo-acides, et 1,8 g de palladium.

Température 85°.

Recristallisation dans le mélange dioxanne-benzène 50 % et dans l'éthanol.

Rdt = 90 % F = 200-202°

Acidolyse :

30 g d'ester sont dissous dans 100 cm³ d'acide trifluoroacétique. On ajoute 100 ml d'une solution d'acide bromhydrique 4 N dans l'acide acétique glacial.

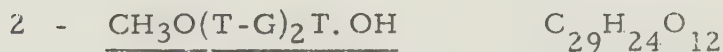
Recristallisation dans l'éthanol

Rdt = 95 % F = 201-203°

Chromatographie : solvant de développement :

a/	Ethanol-triéthylamine-glycol	65/25/10	Rf = 0,73
b/	Dioxanne-benzène	10/100	Rf = 0

<u>Analyse</u>	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_8$	Calc % :	C	61,29	H	4,33
		Tr :		61,17		4,41



Hydrogénolyse :

On le prépare à partir de 20 g de l'ester méthylique et benzylique du dimère des oligo-diacides, et de 4 g de palladium.

Température 95°.

Recristallisation dans le mélange dioxanne-éther de pétrole 70 %.

Rdt = 94 % F = 223-225°

Acidolyse :

On l'obtient à partir de 20 g d'ester méthylique et benzylique, de 60 ml d'acide trifluoroacétique et de 60 ml de la solution d'acide bromhydrique 4 N dans l'acide acétique glacial.

Rdt = 88 % F = 223-225°

Chromatographie : Solvant de développement :

1/ Ethanol-triéthylamine-glycol	65/25/10	Rf = 0,78
2/ Dioxanne-benzène	10/100	Rf = 0

<u>Analyse:</u>	$C_{29}H_{24}O_{12}$	Calc % :	C	61,70	H	4,28	Br	0
		Tr :		61,56		4,40		0

Remarque :

L'acide obtenu par acidolyse ne contient pas de brome.

Hydrogénolyse :

A partir de 20 g d'ester méthylique et benzylique du trimère des oligo-acides et de 5 g de palladium.

Température 100°.

Recristallisation dans le dioxanne et le diméthylformamide.

Rdt = 92 % F = 238-240°

Acidolyse :

A partir de 10 g d'ester méthylique et benzylique, de 20 cm³ d'acide trifluoroacétique et de 20 cm³ de la solution d'acide bromhydrique 4 N.

Rdt = 85 % F = 238-240°

Chromatographie : solvant de développement :

1/ Ethanol-triéthylamine-glycol	65/25/10	Rf = 0	+ trainée
2/ Dioxanne-benzène	10/100	Rf = 0	

<u>Analyse</u>	$C_{39}H_{32}O_{16}$	Cal % :	C	61,90	H	4,26
		Tr :		61,97		4,19

III - MONO-CHLORURES DES MONO-ESTERS METHYLIQUES DES OLIGO-DIACIDES $CH_3O(T-G)_n T.Cl$

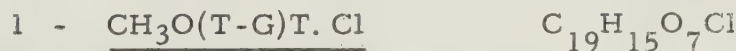
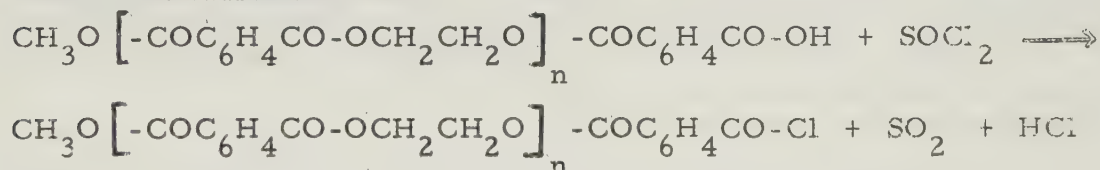
Les mono-esters des oligo-diacides sont chauffés à reflux, en présence d'un très large excès de chlorure de thionyle. Lorsque l'acide est dissous, on continue le chauffage pendant 8 ou 10 heures.

Après refroidissement, le mélange réactionnel est évaporé sous pression réduite. Le résidu est repris plusieurs fois avec du benzène anhydre, que l'on évapore pour éliminer complètement le chlorure de thionyle. On le recristallise plusieurs fois.

Remarque :

On peut accélérer la réaction en ajoutant au mélange réactionnel, quelques gouttes de pyridine ou de diméthylformamide.

Réaction générale :



On l'obtient à partir de 30 g de mono-ester méthylique du monomère des oligo-diacides et 200 cm³ de chlorure de thionyle. Recristallisation dans le mélange benzène-éther de pétrole.

Rdt = 80 %

F = 105-107°

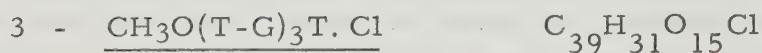
<u>Analyse</u>	$C_{19}H_{15}O_7Cl$	Calc % :	C	58,40	H	3,87	Cl	9,07
		Tr :		58,67		4,05		9,00



On le prépare à partir de 30 g de mono-ester méthylique du dimère des oligo-diacides et 200 cm³ de chlorure de thionyle.
Recristallisation dans le benzène ou le mélange benzène-éther de pétrole.

Rdt = 84 % F = 156-158°

<u>Analyse</u>	$\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{O}_{11}\text{Cl}$	Calc. % :	C	59,76	H	3,97	Cl	6,08
		Tr	:	60,28		4,10		5,80

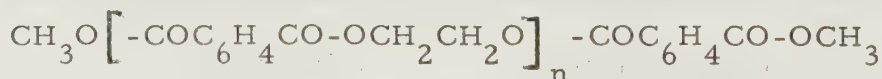


Obtenu à partir de 5 g de mono-ester méthylique du trimère des oligo-diacides et 20 cm³ de chlorure de thionyle.
Recristallisation dans le benzène.

Rdt = 71 % F = 180-185°

<u>Analyse</u>	$\text{C}_{39}\text{H}_{31}\text{O}_{15}\text{Cl}$	Calc % :	C	60,43	H	4,03	Cl	4,58
		Tr	:	60,57		4,19		4,40

IV - SYNTHESE DES DIESTERS METHYLIQUES DES OLIGO-DIACIDES



On obtient ces oligomères par action des oligo-chlorures d'acides précédents sur différents oligoesters-diols.

Leurs masses moléculaires sont comprises entre 770,7 (trimère) et 2115 (décamère).

Nous tenons à préciser qu'il ne s'agit pas de polymères de bas poids moléculaires, mais de composés uniques répondant à tous les critères de pureté, (point de fusion, chromatographie en couche mince, infrarouge, diagramme de DEBYE-SCHERRER etc....)

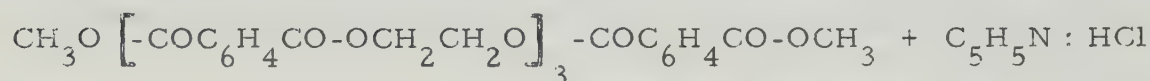
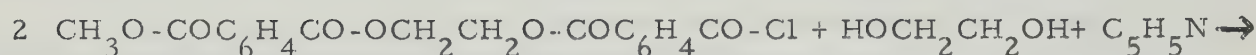
Ces substances, surtout les pléionomères, sont difficiles à étudier car ils sont insolubles dans tous les solvants organiques à température ordinaire.

La synthèse des premiers oligomères de la série, qui se faisait difficilement par les méthodes de ZAHN et coll. (5-22), est maintenant très simplifiée.

1 - Trimère et tétramère esters méthyliques des oligo-diacides



Réaction



On chauffe vers 80° , 0,011 mole du monomère chlorure d'acide (10 % en excès) en solution dans 50 cm^3 de dioxanne anhydre. On ajoute très lentement 25 cm^3 de dioxanne contenant 0,005 mole d'éthylène-glycol et 0,011 mole de pyridine, afin d'avoir toujours un très grand excès de chlorure d'acide par rapport au diol.

Nous suivons la réaction en chromatographiant la solution à intervalle de temps régulier. Nous arrêtons le chauffage, lorsque le diol a disparu et que nous n'avons plus que l'excès de chlorure d'acide et le diester méthylique en présence.

Le précipité, obtenu par refroidissement de la solution de dioxanne, est filtré et lavé avec 100 cm^3 de mélange dioxanne-eau 50 %. On le recristallise dans le dioxanne.

$$\text{Rdt} = 92 \% \quad \text{F} = 215-217^\circ$$

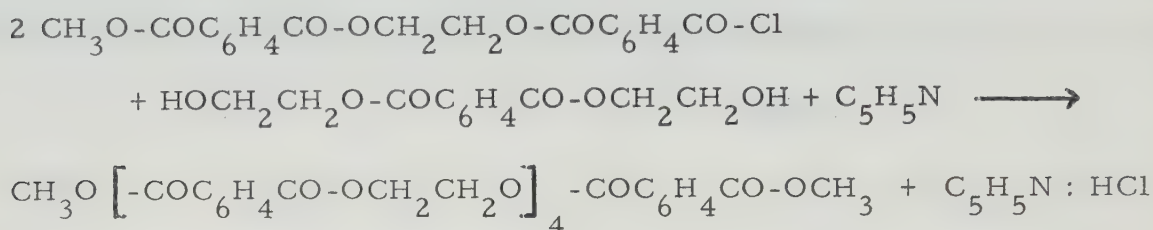
Chromatographie : Méthanol-chloroforme 5 % $\text{Rf} = 1$
Dioxanne-tétrachloréthane $\text{Rf} = 0,66$

<u>Analyse</u>	$\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{O}_{16}$	Calc % :	C	62,33	H	4,45
		Tr	:	62,11		4,32

Référence ZAHN et coll. (8) $\text{F} = 208-212^\circ$.



Réaction :



On le prépare à partir de , 0,011 mole du chlorure d'acide, 0,005 mole de téréphtalate de glycol et 0,011 mole de pyridine. Mêmes conditions opératoires que pour le trimère. Recristallisation dans le dioxanne.

Rdt = 89 % F = 231-232°

Chromatographie (méthanol-chloroforme 5 %) Rf = 1
(dioxanne-tétrachloréthane 10 %) Rf = 0,66

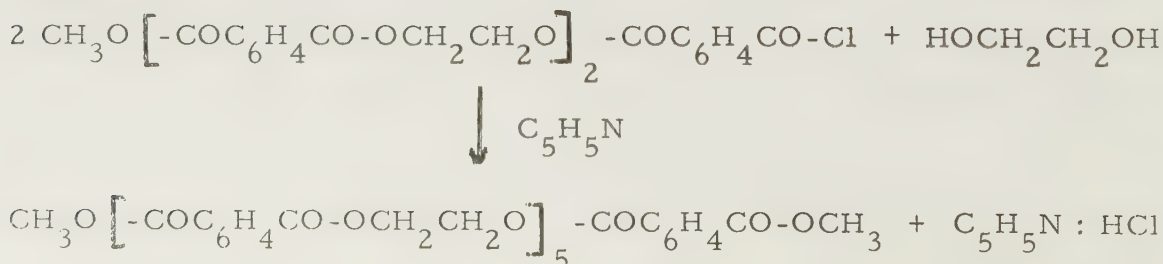
<u>Analyse</u>	$\text{C}_{50}\text{H}_{42}\text{O}_{20}$	Calc % :	C	62,37	H	4,41
		Tr	:	62,22		4,38

Référence ZAHN et coll. (8) F = 219-223°

2 - Pentamère et hexamère diesters méthyliques des oligo-diacides



Réaction :



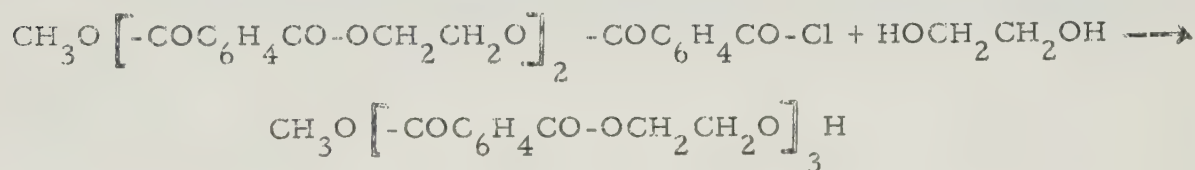
0,0024 mole du dimère oligo-chlorure d'acide (20 % en excès), 0,001 mole d'éthylène-glycol et 0,0024 mole de pyridine sont chauffées à reflux dans 100 cm³ de benzène pendant 6 heures. Le diester méthylique formé, précipite au cours de la réaction. On le filtre à chaud afin d'éliminer les réactifs de départ et les produits secondaires.

Recristallisation dans le diméthylformamide et dans le mélange dioxanne-tétrachloréthane 40 %. Le produit obtenu contient encore des impuretés, décelables par chromatographie, que nous éliminons par filtration sur colonne de gel de silice.

On dissout 0,4 g de diester méthylique dans 20 ou 30 cm³ de mélange dioxanne-tétrachloréthane 5 %.

La solution est filtrée sur une colonne de gel de silice (Kieselgel pour chromatographie 0,2-0,005 mm) de 4 à 5 cm de hauteur et de 2 cm de diamètre, que l'on lave ensuite avec 100 cm³ du mélange initial.

Le diester méthylique dont le R_f est de 0,5 dans ce solvant de développement sort en premier. Si on lave ensuite la colonne avec le mélange dioxanne-tétrachloréthane 10 %, on peut recueillir une des deux impuretés en très petite quantité. Il s'agit de l'ester méthylique du trimère hydroxyacide formé dans la réaction:



La deuxième fonction alcool n'a pas été estérifiée. La deuxième impureté, qui est l'acide provenant de l'hydrolyse du chlorure d'acide, reste dans la colonne. La solution contenant le diester méthylique est ensuite évaporée sous pression réduite. Le résidu est recristallisé dans le diméthylformamide.

$$\text{Rdt} = 0,78 \% \quad F = 242-243^\circ$$

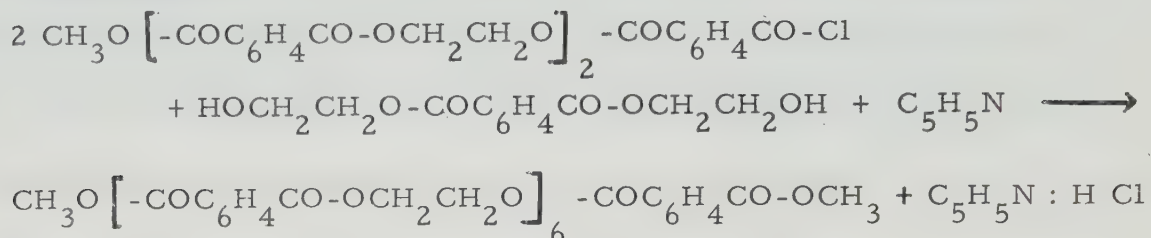
Chromatographie (méthanol-chloroforme 5 %)	R _f = 1
(dioxanne-tétrachloréthane 10 %)	R _f = 0,66

<u>Analyse</u>	C ₆₀ H ₅₀ O ₂₄	Calc % :	C	62,39	H	4,35
		Tr	:	62,27		4,21

Référence ZAHN et coll. (8) $F = 221-228^\circ$.

b- Hexamère $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_6\text{T.OCH}_3$ $\text{C}_{70}\text{H}_{58}\text{O}_{28}$ $\text{M} = 1347,14$

Réaction :



On l'obtient, de la même façon que le pentamère, à partir de 0,0026 mole du dimère oligo-chlorure d'acide (30 % en excès), 0,001 mole de téréphtalate de glycol et 0,026 mole de pyridine. Recristallisation dans le diméthylformamide et dans le mélange tétrachlor-éthane-dioxanne 50 %.

Filtration sur gel de silice et nouvelle recristallisation.

Rdt = 73 % $\text{F} = 248-249^\circ$

Chromatographie (méthanol-chloroforme 5 %) $\text{Rf} = 1$
(dioxanne-tétrachloréthane 10 %) $\text{Rf} = 0,66$

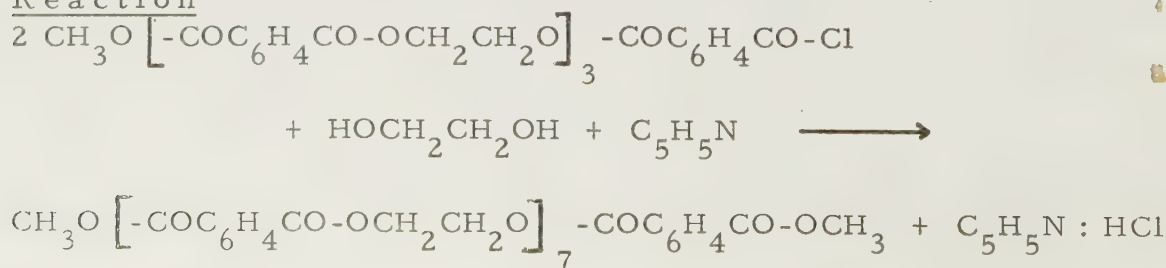
<u>Analyse</u>	$\text{C}_{70}\text{H}_{58}\text{O}_{28}$	Calc % :	C	62,41	H	4,33
		Tr	:	62,54		4,16

Référence ZAHN et coll. (8) $\text{F} = 224-233^\circ$

3 - Heptamère, octamère, nonamère et décamère diesters méthyliques des oligo-diacides

a - Heptamère $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_7\text{T.OCH}_3$ $\text{C}_{80}\text{H}_{66}\text{O}_{32}$ $\text{M} = 1539,3$

Réaction



0,0024 mole (20 % en excès) du trimère oligo-chlorure d'acide, 0,001 mole d'éthylène-glycol et 0,0024 mole de pyridine en solution dans 60 cm³ de benzène ou de dioxanne anhydre sont chauffées 8 heures à reflux. Le précipité obtenu est filtré à chaud et recristallisé dans le diméthylformamide.

Le diester méthylique contient des impuretés que l'on peut en partie éliminer par recristallisation dans le diméthylsulfoxyde à 110°. Après ce traitement on le dissout dans le mélange dioxanne-tétrachloréthane 5 % et on le filtre sur gel de silice. Recristallisation dans le diméthylformamide et dans le mélange dioxanne-tétrachloréthane 10 %.

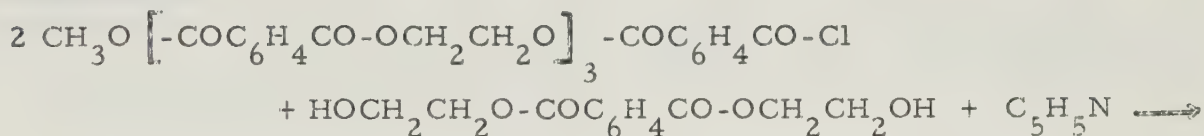
Rdt = 75 % F = 250-252°

Chromatographie: (méthanol-chloroforme 5 %)
(dioxanne-tétrachloréthane 10 %) Rf = 1
Rf = 0,66

<u>Analyse</u>	C ₈₀ H ₆₆ O ₃₂	Calc % :	C	62,42	H	4,32
		Tr :		62,57		4,40

b- Octamère CH₃O(T-G)₈T.OCH₃ C₉₀H₇₄O₃₆ M = 1731,5

Réaction

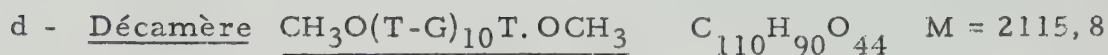


On le prépare à partir de 0,0026 mole du trimère oligo-chlorure d'acide (30 % en excès), 0,001 mole de téréphtalate de glycol et 0,0026 mole de pyridine. Le diester méthylique précipite très lentement. Au bout de 3 heures, il y a apparition d'un léger trouble qui s'accroît ensuite. Nous laissons réagir jusqu'à ce que la réaction ne semble plus évoluer (12 heures). Le précipité est ensuite traité comme l'heptamère. Recristallisation dans le mélange dioxanne-tétrachloréthane 10 %.

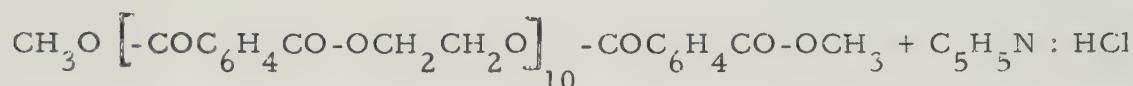
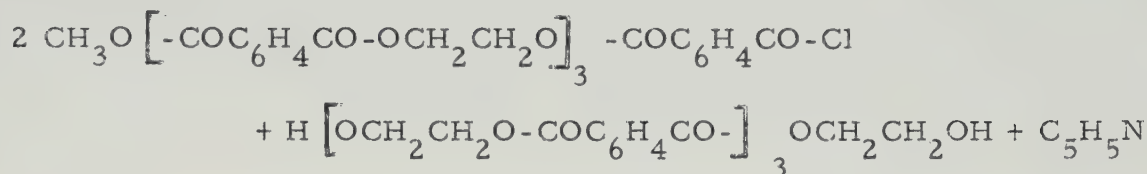
Rdt = 69 % F = 251-253°

Chromatographie (méthanol-chloroforme 5 %)
(dioxanne-tétrachloréthane 10 %) Rf = 1
Rf = 0,66

<u>Analyse</u>	$C_{100}H_{82}O_{40}$	Calc % :	C	62,44	H	4,29
		Tr	:	62,26		4,21



Réaction



On le prépare à partir de 0,004 mole de chlorure d'acide, de 0,001 mole de trimère ester-diol et de 0,004 mole de pyridine. Temps de réaction 24 heures. Même méthode que pour le nonamère.

Première recristallisation dans le diméthylsulfoxyde à 125°. Filtration sur gel de silice dans le mélange dioxanne-tétrachloréthane 3 %, à 80°.

On ne dissout qu'une très faible quantité de diester car autrement il précipite dans la colonne.

Recristallisation dans le tétrachloréthane.

$$Rdt = 48 \% \quad F = 254-256^\circ$$

Chromatographie : (méthanol-chloroforme 5 %) $R_f = 1$
(dioxanne-tétrachloréthane 10 %) $R_f = 0,66$

<u>Analyse</u>	$C_{110}H_{90}O_{44}$	Calc % :	C	62,44	H	4,28
		Tr	:	62,36		4,39

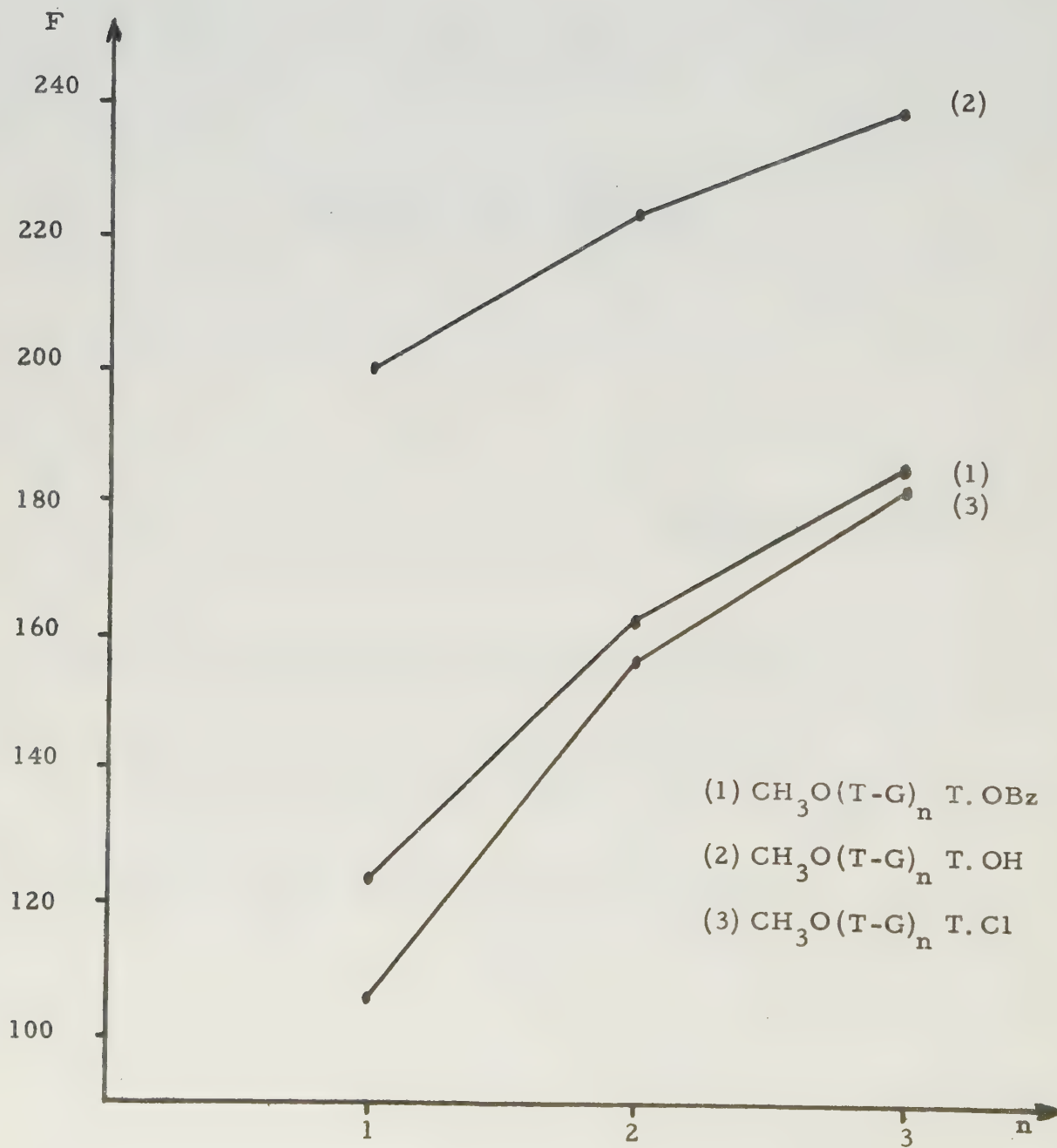
ETUDES PHYSIQUES

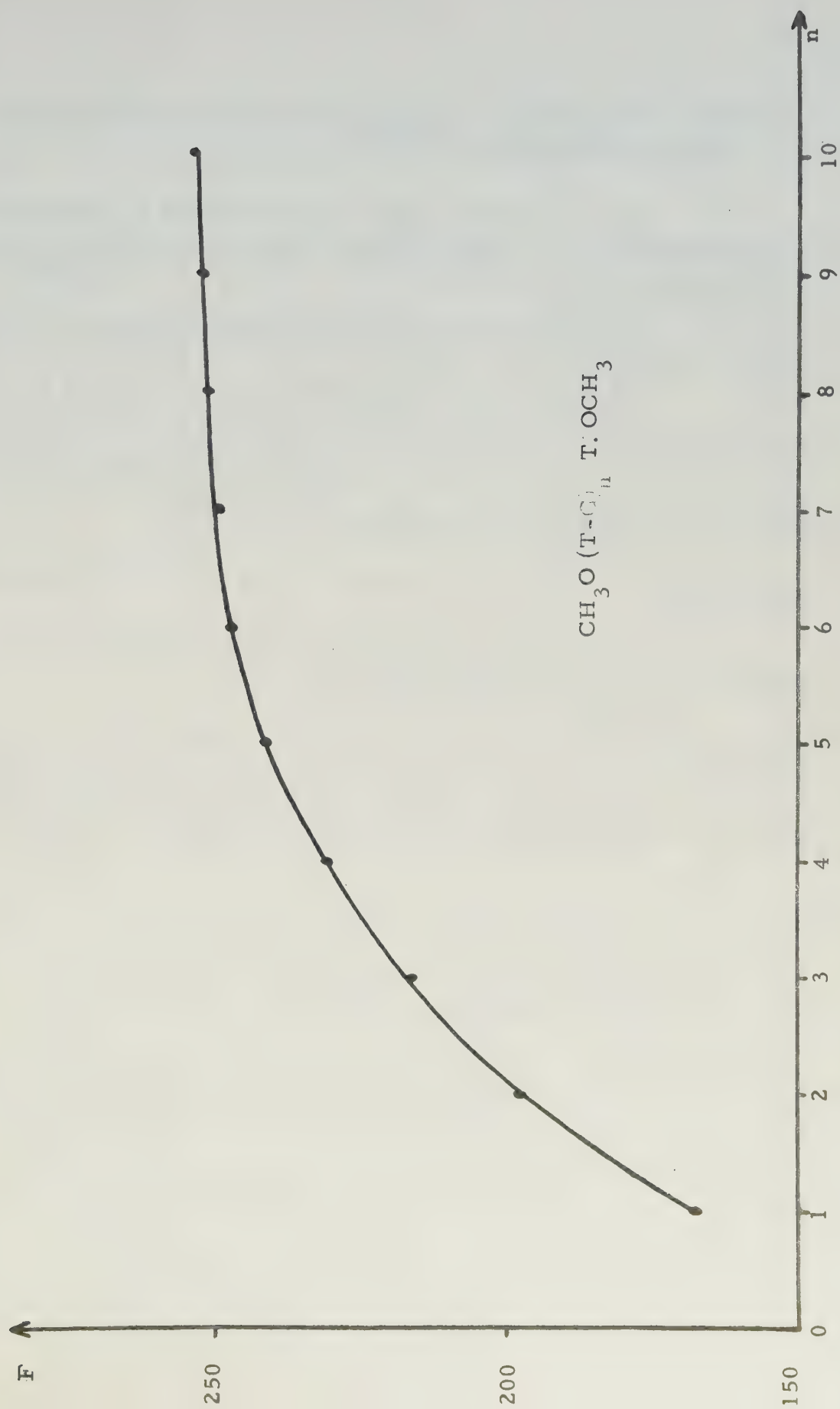
I - POINTS DE FUSION

Nous avons rassemblé, les courbes des points de fusion des différentes séries d'oligomères, dans deux tableaux.

On remarquera que les acides $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_n\text{T.OH}$ ont des points de fusion beaucoup plus élevés que les esters benzyliques $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_n\text{T.OBz}$ et que les chlorures d'acides $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_n\text{T.Cl}$.

En ce qui concerne la courbe des esters méthyliques des diacides, on notera que les points de fusion se rapprochent rapidement de celui du polymère.





II - CHROMATOGRAPHIE

Nous avons utilisé pour ces oligomères et ces pléionomères la chromatographie sur couche mince . (Description dans le chapitre I). La chromatographie devient plus délicate lorsque le poids moléculaire des produits augmente.

Nous avons dû utiliser de nouveaux solvants de développement et éviter de déposer trop de substance. En effet, dans ce cas une certaine quantité de produit reste au point de départ et on obtient des trainées.

Lorsque l'on veut chromatographier un oligomère contenant plus de 4 unités (G-T), il est bon de le dissoudre dans le mélange dioxanne-tétrachloréthane 5 %, et d'effectuer une série de taches de concentrations différentes. Nous avons donné après chaque synthèse les Rf obtenus dans différents solvants de développement.

Remarque

Les diesters méthyliques des oligo-diacides ont, dans les solvants (dioxanne tétrachloréthane 10 %
(méthanol-chloroforme 5 %

des Rf égaux. Il n'est donc pas possible de les différencier entre eux. Par contre, les réactifs de départ et les produits secondaires de leurs synthèses, ont des Rf très distincts. Ceci permet de vérifier leur élimination par recristallisation ou par chromatographie sur colonne.

SOLVANTS DE DEVELOPPEMENTS LE PLUS COURAMMENT
UTILISES

Solvants	Substances chromatographiées
dioxanne -benzène	Oligoesters-diols $H(G-T)_n G.H$ Oligomères protégés $RO(T-G)_n T.OR' R(G-T)_n G.R'$ $R = R' \text{ ou } R \neq R' \quad n = 4$ Oligomères mono-alcools $R(T-G)_n H$
dioxanne-tétrachloréthane 10/100	Oligomères cycliques $(G-T)_n$ Oligomères protégés $CH_3O(T-G)_n T.OR', R(G-T)_n G.R'$ $RO(T-G)_n T.OR', CH_3O(T-G)_n T.OCH_3 \quad n=1-10$ Oligomères mono-alcools $R(T-G)_n H \quad n=(1-7)$
Méthanol-chloroforme 5/95	Oligomères cycliques $(G-T)_n$ Oligomères protégés $CH_3O(T-G)_n T.OR', R(G-T)_n G.R'$ $RO(T-G)_n T.OR', CH_3O(T-G)_n T.OCH_3 \quad n=1-10$ Oligomères mono-alcools $R(T-G)_n H$ Oligoesters-diols $H(G-T)_n G.H$
propanol ou éthanol triéthylamine- glycol 65/25/10	Tous les acides $HO(T-G)_n T.OH \quad CH_3O(T-G)_n T.OH \quad n \leq 3$

III - SPECTROSCOPIE DANS L'INFRAROUGE

1 - Etude du groupe benzyle

La présence du groupe benzyle est mise en évidence par la bande d'absorption à 693 cm^{-1} . Les effets de l'hydrogénolyse ou de l'acidolyse sont vérifiés de la façon suivante :

- disparition de la bande à 693 cm^{-1}
- apparition des bandes caractéristiques de la fonction carboxyle : entre 2500 et 3500 cm^{-1} , les vibrations correspondantes aux groupements OH et C = O sont perturbées par des associations :

- à 1695 cm^{-1} déformation de valence $\text{C}=\text{O}$ acide .

Cette bande n'est d'ailleurs distincte que dans le cas d'acides de bas poids moléculaires. Elle ne provoque autrement qu'une déformation de la bande à 1720 cm^{-1} .

Remarque :

- 1 - Dans le cas de $t\text{-Bu(G-T)OH}$ et $\text{CH}_3\text{O(T-G)T.OH}$, on peut noter la présence d'une légère absorption à 696 cm^{-1} . BORSTLAP (6) a observé le même effet dans les spectres de H(G-T)OH et $\text{H(G-T)}_2\text{OH}$.

2 - Etude générale des oligomères du polytéréphtalate de glycol

Un très grand nombre de spectres d'oligomères a déjà été publié par ZAHN et coll. (4-7). La réussite de la synthèse des diesters méthyliques des oligo-diacides jusqu'au décamère, nous a permis de suivre plus profondément les variations des spectres d'absorption, en fonction de la longueur de chaîne.

On remarque tout d'abord, la diminution de l'influence des groupes terminaux, lorsque le poids moléculaire augmente. Cet effet, valable pour toutes les séries d'oligomères, est caractérisé, dans le cas des diesters méthyliques, par une baisse très rapide de l'intensité des absorptions à $1440\text{-}1435$, 1385 et 1195 cm^{-1} .

Une des particularités du polytéréphtalate de glycol, est le grand nombre de bandes, dont l'intensité est en rapport avec la cristallinité de l'échantillon.

WARD (22), SEIDEL (23), GRIMM et WARD (20), DANIEL et KITSON (19), MIYAKE (21) etc... ont démontré que la cristallinité est associée à la portion de chaîne $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ dont la configuration est, trans

dans les parties cristallines, gauche dans les parties amorphes du polymère. Ils ont assigné les bandes :

1470, 1340, 1120, 975 et 850 cm^{-1} à la configuration trans
1445, 1370, 1110, 1045 et 900 cm^{-1} à la configuration gauche.

L'étude des oligomères de masses moléculaires croissantes permet de vérifier ces observations.

On peut observer dans les oligomères de bas poids moléculaires, cristallins, la présence de bandes à 1470, 1342, 1120 et 975 cm^{-1} , caractéristiques de la configuration trans, et l'absence des bandes d'absorption à 1445, 1370, 1045, et 900 cm^{-1} , correspondantes à la configuration gauche. Les bandes d'absorption à 1440, 1385 et 1200 cm^{-1} sont assignées aux groupes méthoxy.

Lorsque la longueur de chaîne augmente, la cristallinité des échantillons décroît, et on observe une diminution très nette de la bande à 1120 cm^{-1} .

Si l'on considère maintenant l'allure générale des spectres, on constate lorsque la masse moléculaire augmente, que le nombre des bandes diminue, que leurs formes s'arrondissent et que la ressemblance avec le spectre du polymère, devient de plus en plus marquée. Les spectres du décamère diester méthylique et du polymère sont absolument identiques.

Les spectres des produits sont rassemblés à la fin de l'ouvrage.

SPECTRES N° 14, 15, 16 $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_n\text{T.OBz}$ ($n = 1-2-3$)
N° 17, 18, 19 $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_n\text{T.OH}$ ($n = 1-2-3$)
N° 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29
 $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_n\text{T.OCH}_3$ ($n = 1-2-3-4-5-6-7-8-9-10$)
N° 30 Polytéréphtalate de glycol.

IV - DIAGRAMMES DE DEBYE ET SCHERRER

Nous avons déjà remarqué dans le chapitre I, que les oligomères de bas poids moléculaires donnent des diagrammes riches en raies. La série des diesters méthyliques des oligo-diacides, dans laquelle nous disposons des pléionomères jusqu'au décamère, nous permet de compléter cette étude.

A - Diesters méthyliques et benzyliques des oligo-diacides

1- $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})\text{T}.\text{OBz}$

15, 10(f) ; 11, 15 (f) ; 5, 42 (FF) ; 4, 91 (m) ; 4, 21 (m) ;
3, 99 (m) ; 3, 75 (m) ; 3, 55 (FF) ; 3, 43 (m) .

2- $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_2\text{T}.\text{OBz}$

16, 68 (m) ; 10, 98 (f) ; 5, 45 (FF) ; 5, 03 (m) ;
4, 16 (m) ; 3, 91 (F) ; 3, 41 (FF) .

3- $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_3\text{T}.\text{OBz}$

13, 91 (ff) ; 5, 45 (FF) ; 4, 98 (m) ; 4, 18 (m) ;
3, 91 (m) ; 3, 64 (f) ; 3, 39 (FF) .

B - Mono-esters méthyliques des diacides

1- $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})\text{T}.\text{OH}$

9, 90 (m) ; 7, 11 (f) ; 6, 53 (f) ; 5, 81 (f) ; 5, 36 (m) ;
5, 16 (m) ; 4, 75 (f) ; 4, 22 (m) ; 3, 51 (FF) ; 3, 30 (f) ;
3, 10 (f) .

2- $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_2\text{T}.\text{OH}$

16, 30 (f) ; 8, 22 (f) ; 5, 46 (FF) ; 5, 16 (m) ; 4, 77 (f) ;
4, 10 (m) ; 3, 84 (m) ; 3, 37 (FF) ; 2, 73 (m) .

3- $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_3\text{T}.\text{OH}$

5, 42 (F) ; 4, 81 (m) ; 3, 96 (m) ; 3, 36 (FF) ; 2, 72 (f) .

C - Diesters méthyliques des oligo-diacides1- CH₃O(T-G)T.OCH₃ KRZIKALLA (4)

8, 20 (m) ; 6, 14 (f) ; 5, 27 (F) ; 4, 77 (F) ; 4, 39 (FF) ;
3, 93 (FF) ; 3, 45 (FF) ; 3, 02 (m) ; 2, 80 (f) ; 2, 70 (F) .

2- CH₃O(T-G)₂T.OCH₃ VALK (6)

5, 60 (FF) ; 4, 87 (F) ; 3, 93 (F) ; 3, 70 (f) ; 3, 42 (FF) ;
2, 73 (F) ; 2, 38 (f) .

3- CH₃O(T-G)₃T.OCH₃

5, 60 (m) ; 4, 95 (m) ; 4, 18 (f) ; 3, 93 (m) ; 3, 38 (FF) ;
2, 82 (f) ; 2, 76 (FF) ; 2, 41 (m) .

4- CH₃O(T-G)₄T.OCH₃

5, 47 (m) ; 4, 98 (m) ; 4, 23 (f) ; 3, 93 (m) ; 3, 61 (m) ;
3, 34 (FF).

5- CH₃O(T-G)₅T.OCH₃

5, 46 (m) ; 4, 94 (m) ; 4, 19 (f) ; 3, 95 (m) ; 3, 56 (f) ;
3, 42 (FF) .

6- CH₃O(T-G)₆T.OCH₃

5, 44 (m) ; 4, 94 (m) ; 4, 16 (f) ; 3, 92 (m) ; 3, 56 (f) ;
3, 38 (FF) .

7- CH₃O(T-G)₇T.OCH₃

5, 47 (m) ; 4, 95 (m) ; 4, 17 (f) ; 3, 95 (m) ; 3, 56 (f) ;
3, 39 (FF) .

8- CH₃O(T-G)₈T.OCH₃

5, 43 (m) ; 4, 99 (m) ; 3, 95 (m) ; 3, 39 (FF).

9- CH₃O(T-G)₉T.OCH₃

5, 46 (m) ; 4, 99 (m) ; 3, 95 (m) ; 3, 38 (FF) .

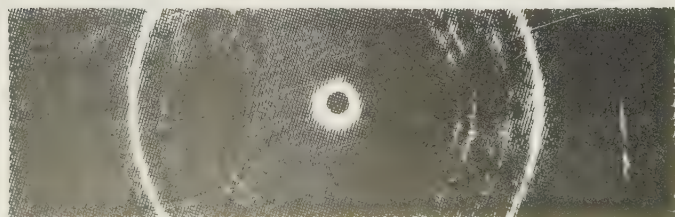
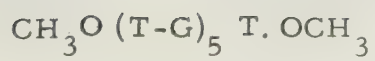
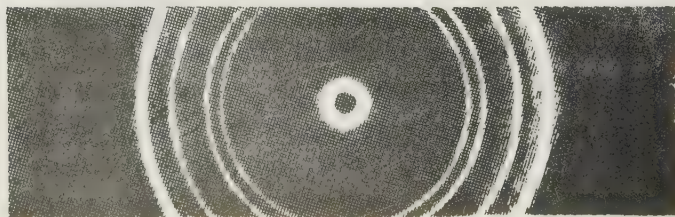
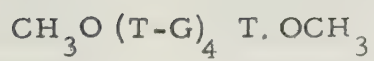
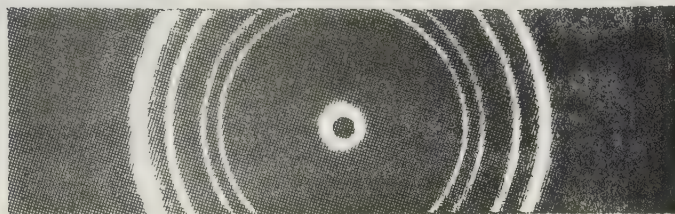
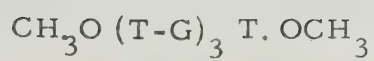
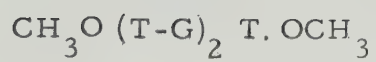
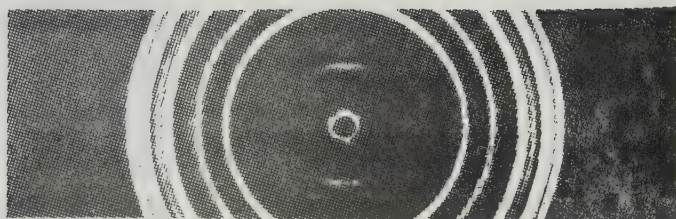
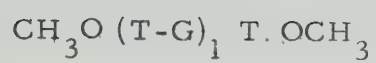
10- CH₃O(T-G)₁₀T.OCH₃

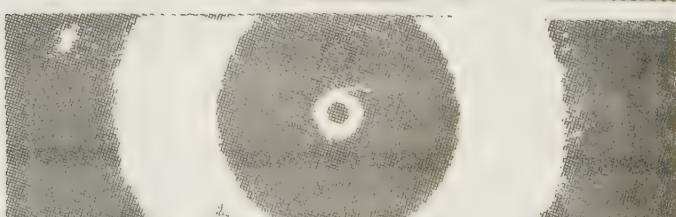
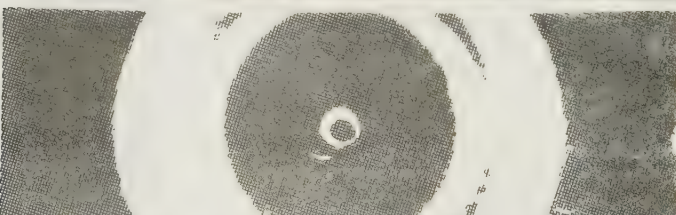
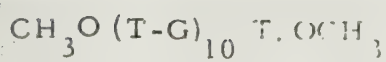
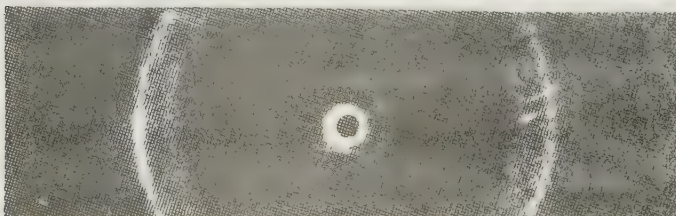
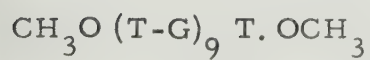
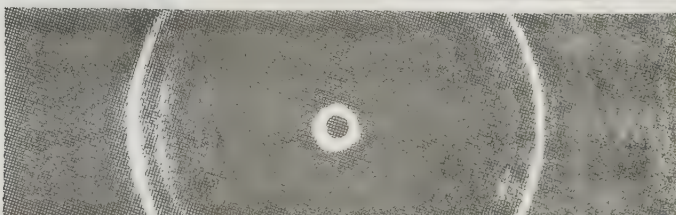
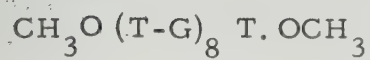
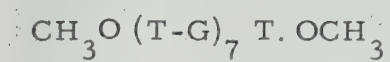
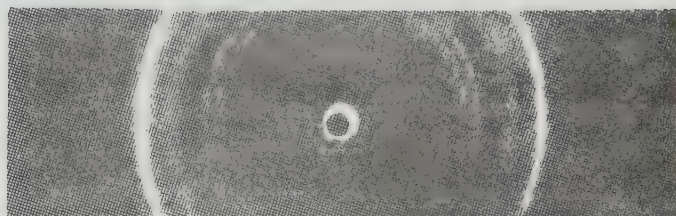
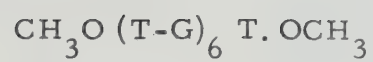
5,44 (m) ; 4,99 (m) ; 3,95 (m) ; 3,41 (F) .

Polytéréphtalate de glycol (5)

5,42 (m) ; 4,97 (m) ; 3,97 (m) ; 3,41 (FF) .

DIAGRAMMES DE DEBYE ET SCHERRER





Résultats des diagrammes de DEBYE et SCHERRER.

On peut déduire de l'étude précédente, que les oligomères de bas poids moléculaires donnent des diagrammes riches en raies. Lorsque la longueur de chaîne augmente, on remarque que la cristallinité des produits décroît progressivement, que le nombre de raies diminue, que leurs intensités varient, et que les diagrammes ressemblent de plus en plus à celui du haut polymère.

A partir de l'octamère, les résultats obtenus concordent exactement avec les valeurs données par différents auteurs, pour le polytéréphthalate de glycol.

Résultats et discussion des Etudes Physiques.

Il existe une évolution progressive des propriétés physiques des oligomères.

1 - L'écart entre les points de fusion de deux oligomères successifs, décroît très rapidement lorsque n augmente. Il devient presque nul à partir de l'heptamère.

2 - Les spectres infrarouges des oligomères de bas poids moléculaires sont très distincts. L'influence des groupes terminaux se fait sentir jusqu'au tétramère. A partir du pentamère, les spectres ne diffèrent presque plus.

3 - Les diagrammes de DEBYE et SCHERRER sont, comme les spectres infrarouges, très différents pour les premiers oligomères. La ressemblance avec le polymère est déjà très marquée dès le pentamère. A partir de l'octamère, la concordance est totale.

Lorsque l'oligomère contient 7 ou 8 unités (G-T), les propriétés physiques ne permettent plus de les différencier. Tous les caractères du polymère sont apparus. On ne doit plus alors parler d'oligomères, mais de pléionomères.

CONCLUSION

Nous avons dans notre travail, synthétisé de nouvelles séries d'oligomères du polytéréphtalate de glycol.

L'introduction du groupement tertibutyle comme groupe protecteur de la fonction hydroxyie, a permis d'effectuer de nouvelles synthèses et d'expérimenter une nouvelle méthode utilisant un support solide, introduite dans la synthèse peptidique par MERRIFIELD.

L'obtention de nouveaux oligo-chlorures d'acides, a amené la préparation d'oligomères et de pléionomères de masses moléculaires élevées (jusqu'à $M = 2116$). Il ne s'agit pas de polymères de bas poids moléculaires, mais de composés uniques répondant à tous les critères de pureté habituels.

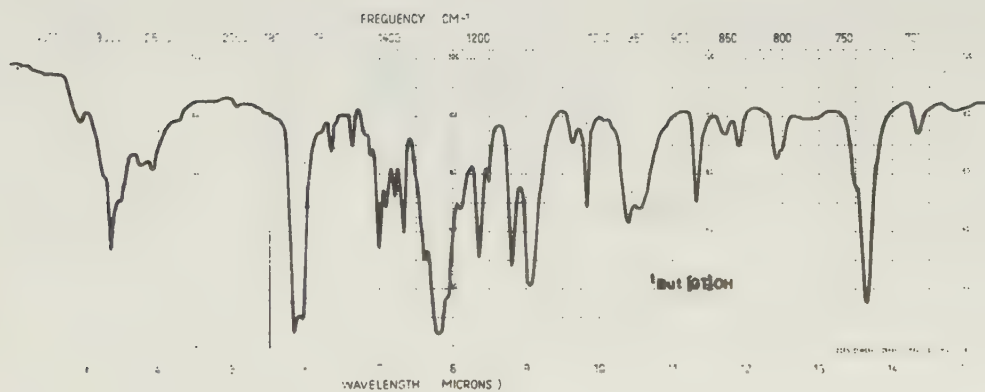
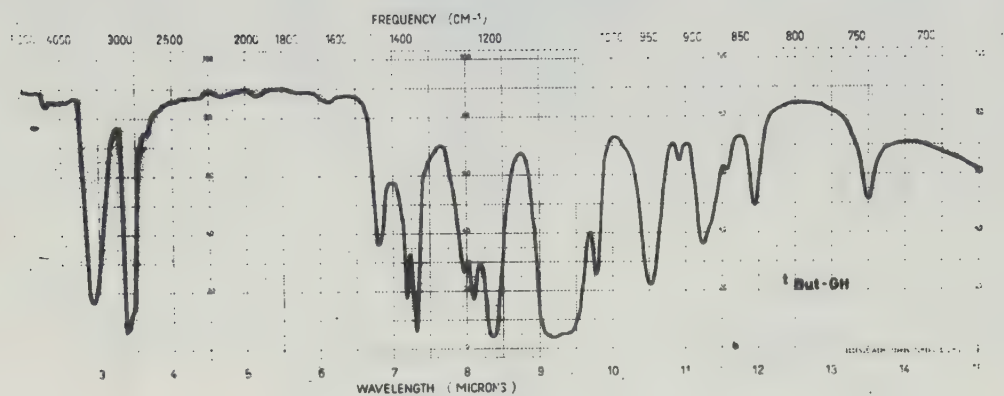
L'étude physique de nos produits montre l'évolution progressive des propriétés des oligomères, lorsque la longueur de chaîne augmente.

Lorsque les produits contiennent 7 ou 8 unités (G-T), leurs propriétés physiques sont identiques avec celles du haut polymère. Il ne s'agit plus d'oligomères, mais de pléionomères.

SPECTRES INFRAROUGES

Spectre n° 1 t-Bu. G. H

Spectre n° 2 t-Bu(G-T)OH

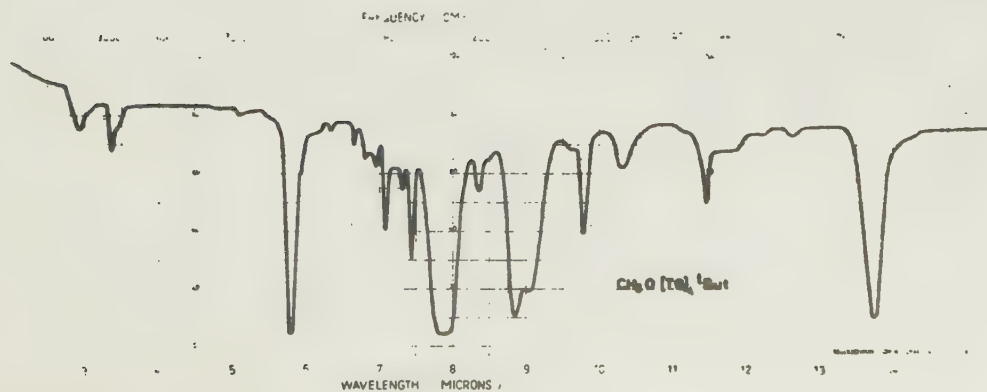
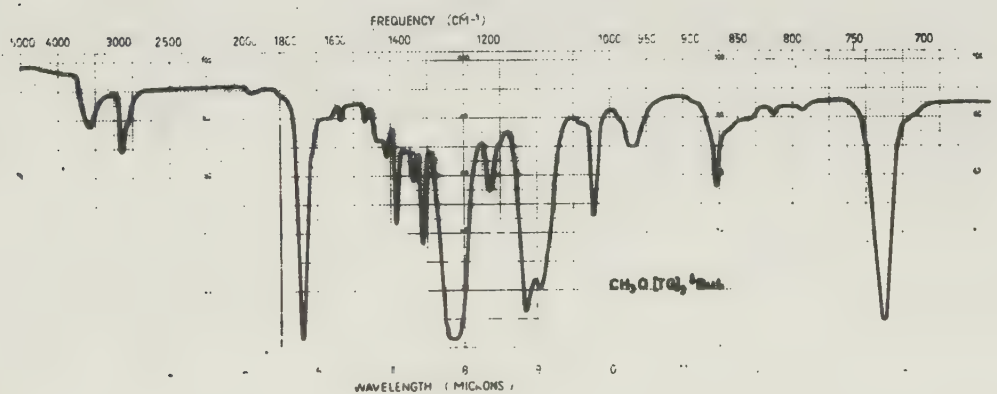
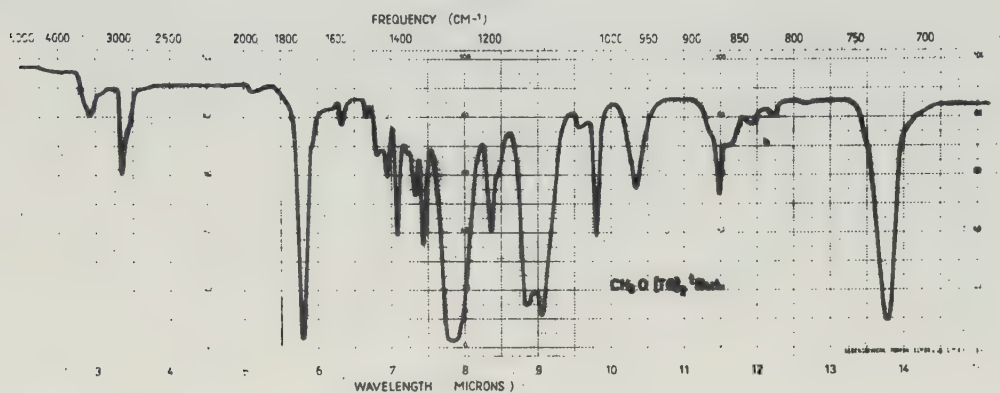
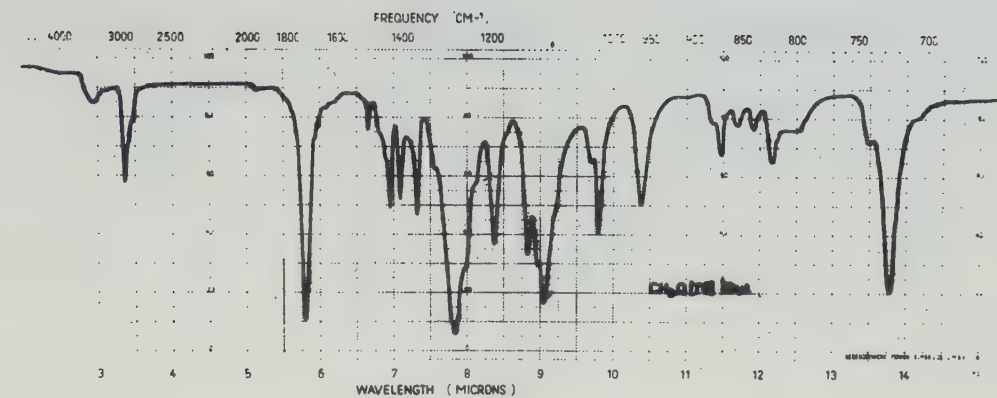


Spectre n° 3 $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})\text{t-Bu}$

Spectre n° 4 $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_2\text{t-Bu}$

Spectre n° 5 $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_3\text{t-Bu}$

Spectre n° 6 $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_4\text{t-Bu}$

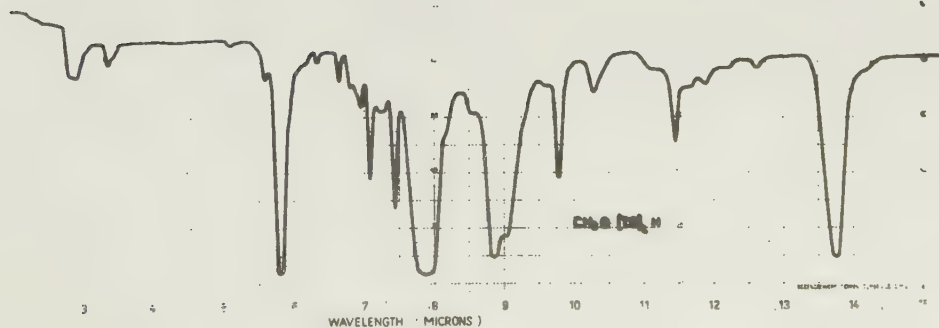
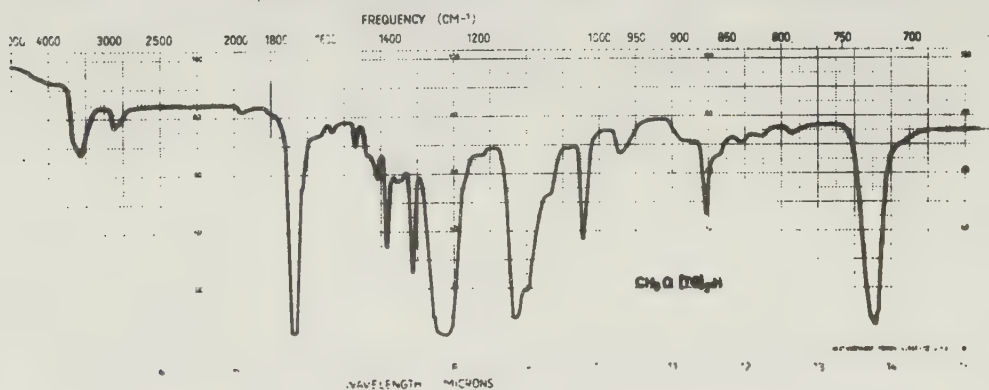
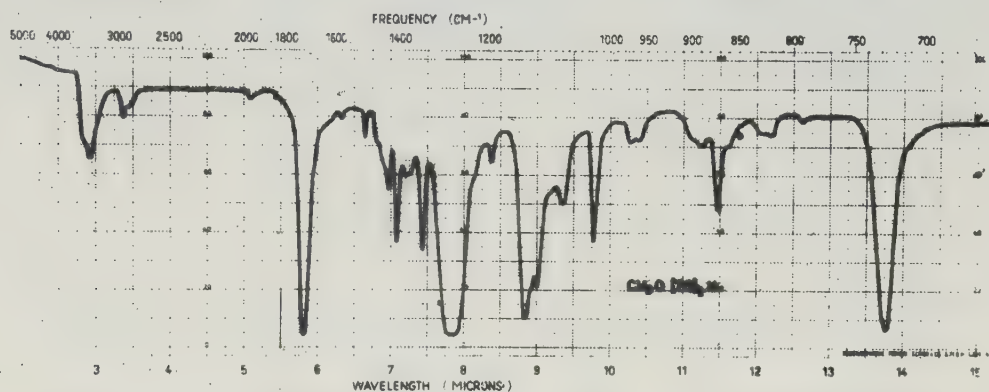
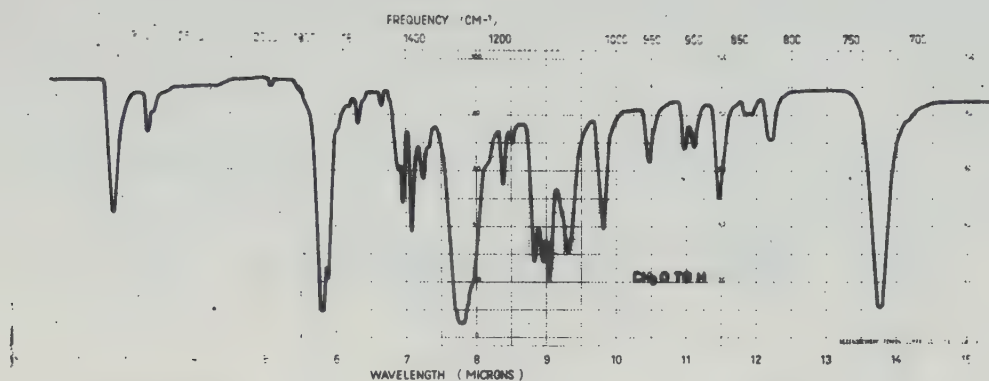


Spectre n° 7 $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})\text{H}$

Spectre n° 8 $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_2\text{H}$

Spectre n° 9 $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_3\text{H}$

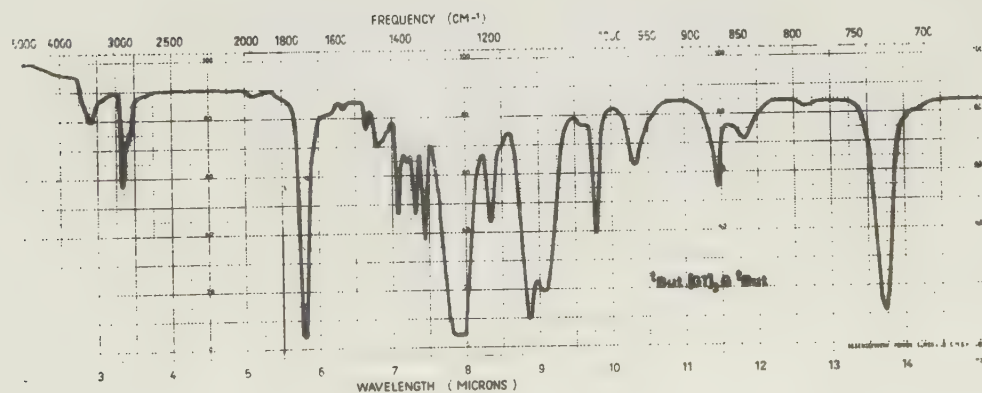
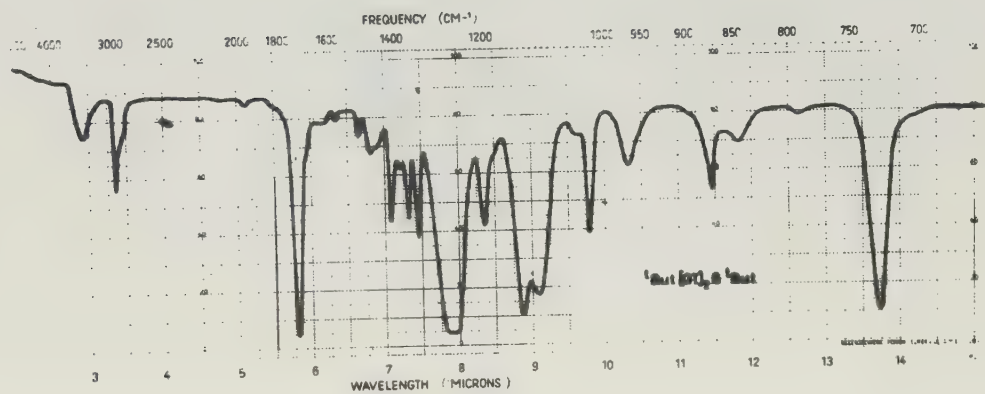
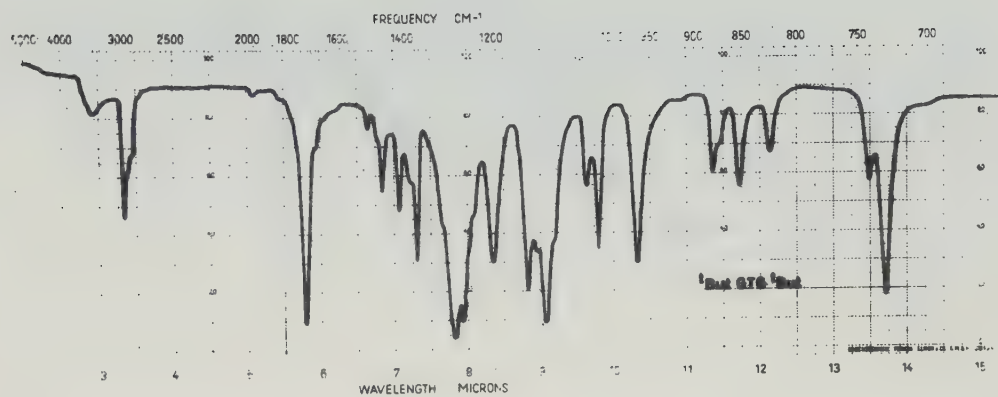
Spectre n° 10 $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_4\text{H}$



Spectre n° 11 $t\text{-Bu(G-T)G. t-Bu}$

Spectre n° 12 $t\text{-Bu(G-T)}_2\text{G. t-Bu}$

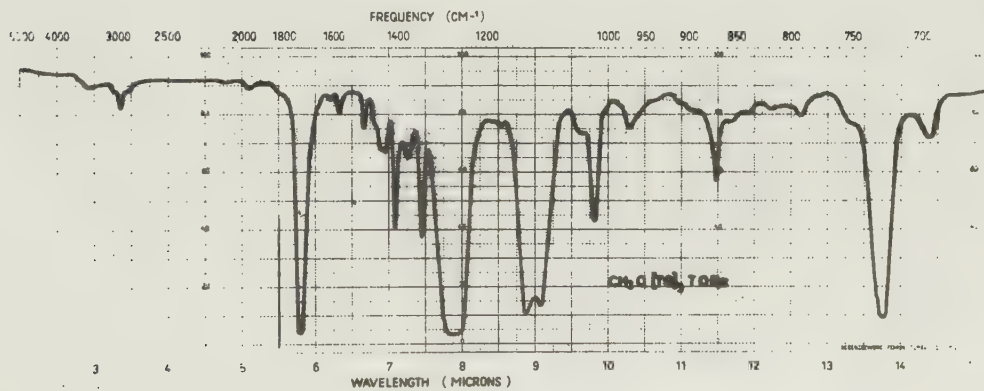
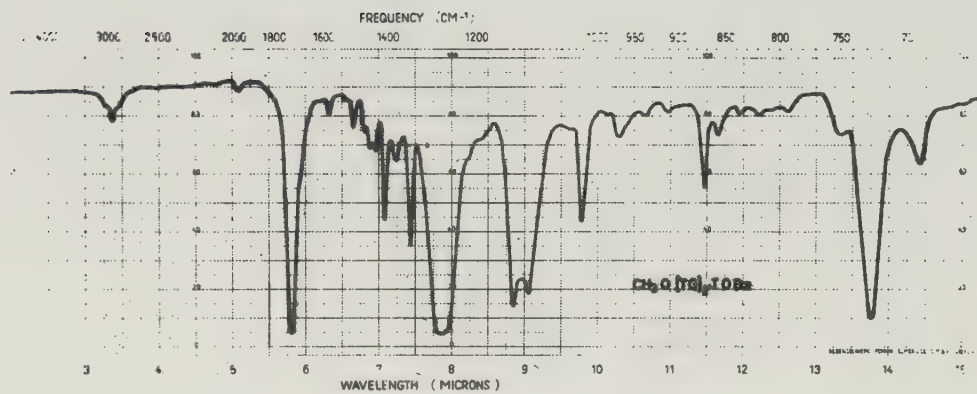
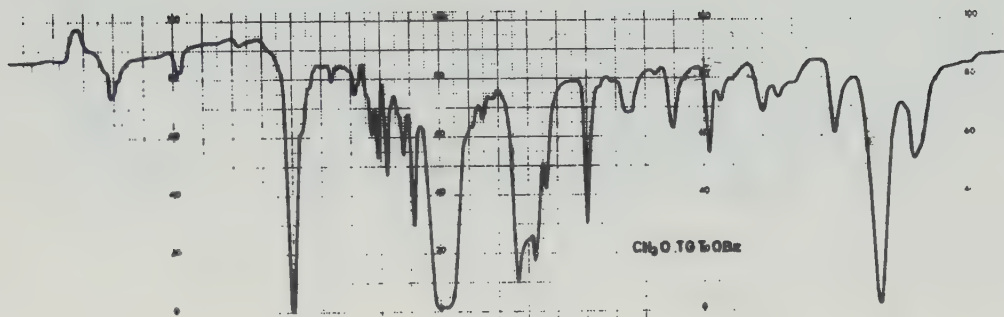
Spectre n° 13 $t\text{-Bu(G-T)}_3\text{G. t-Bu}$



Spectre n° 14 $\text{CH}_3\text{O}(\text{T}-\text{G})\text{T} \cdot \text{O Bz}$

Spectre n° 15 $\text{CH}_3\text{O}(\text{T}-\text{G})_2\text{T} \cdot \text{O Bz}$

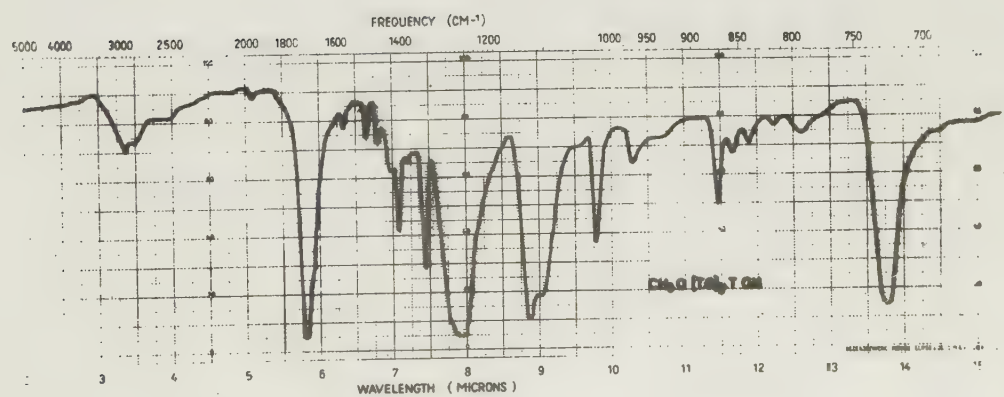
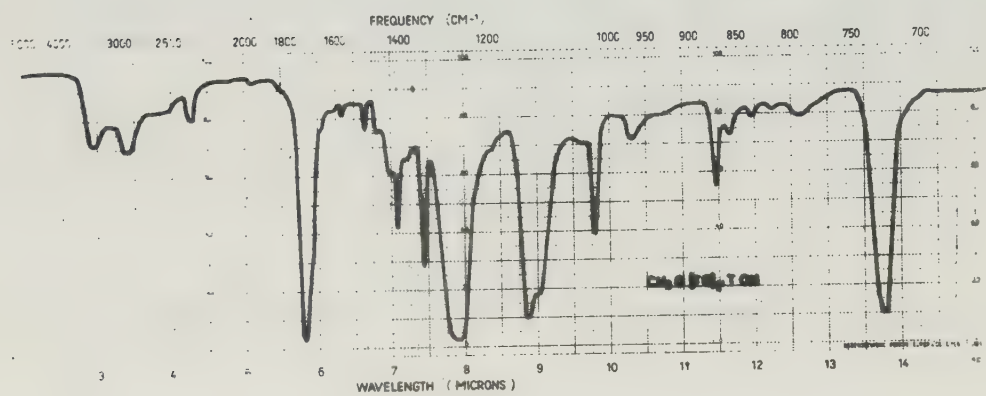
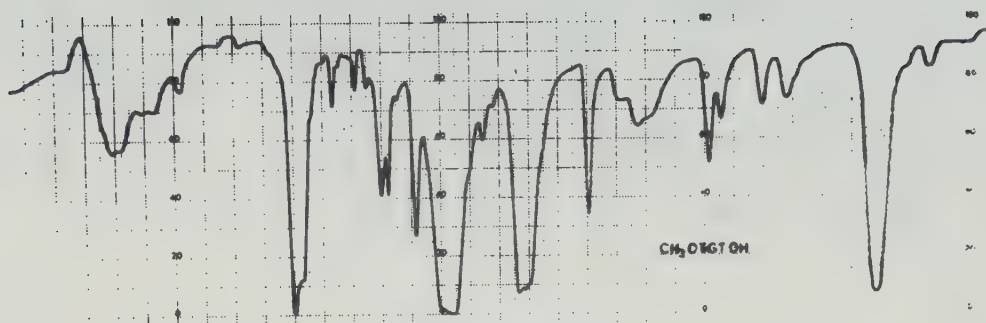
Spectre n° 16 $\text{CH}_3\text{O}(\text{T}-\text{G})_3\text{T} \cdot \text{O Bz}$



Spectre n° 17 $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})\text{T.OH}$

Spectre n° 18 $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_2\text{T.OH}$

Spectre n° 19 $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_3\text{T.OH}$

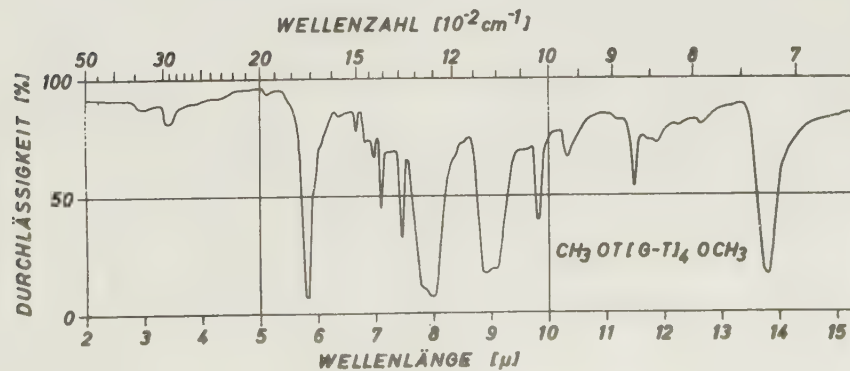
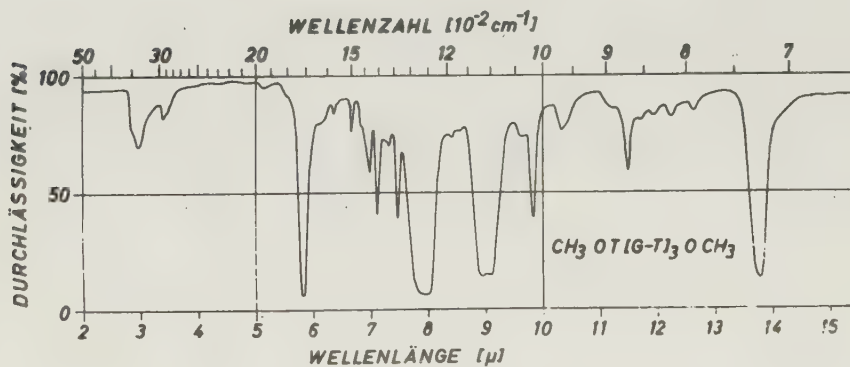
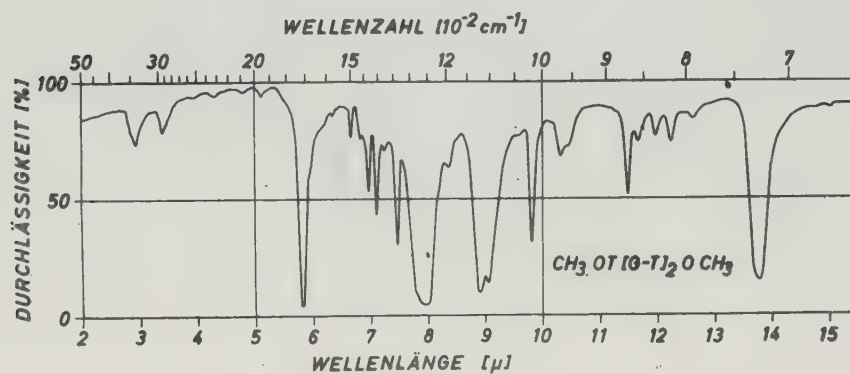
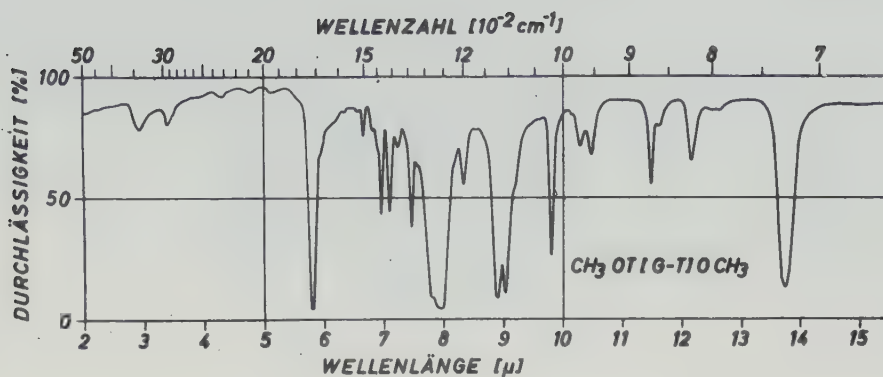


Spectre n° 20 $\text{CH}_3\text{O}(\text{T}-\text{G})\text{T}.\text{OCH}_3$

Spectre n° 21 $\text{CH}_3\text{O}(\text{T}-\text{G})_2\text{T}.\text{OCH}_3$

Spectre n° 23 $\text{CH}_3\text{O}(\text{T}-\text{G})_3\text{T}.\text{OCH}_3$

Spectre n° 24 $\text{CH}_3\text{O}(\text{T}-\text{G})_4\text{T}.\text{OCH}_3$

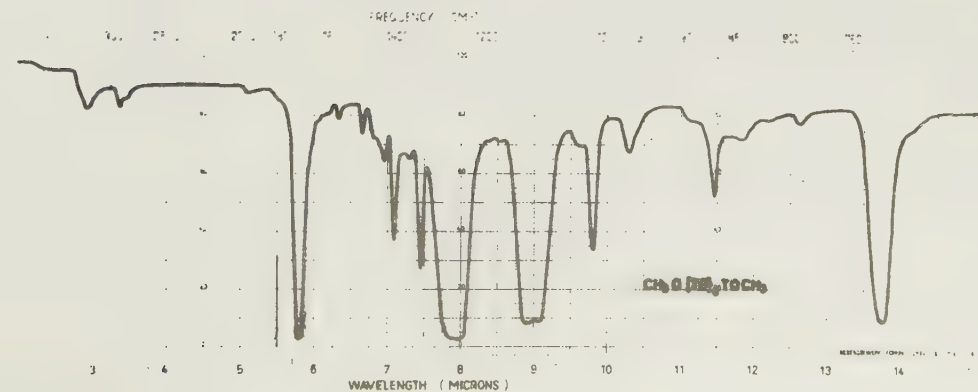
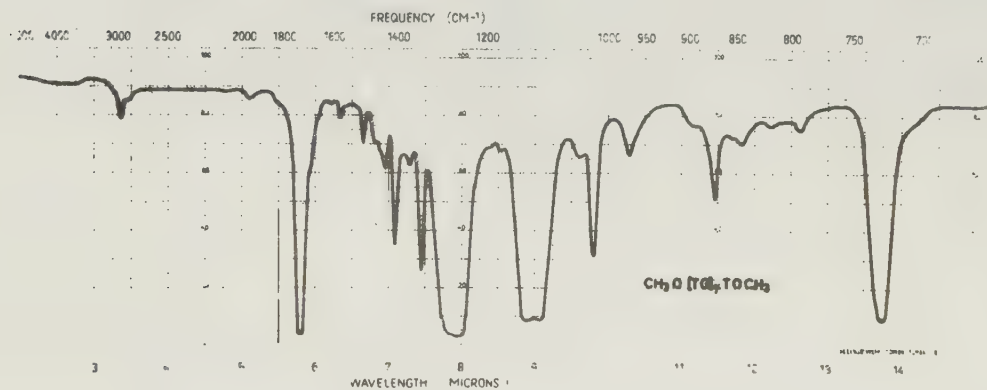
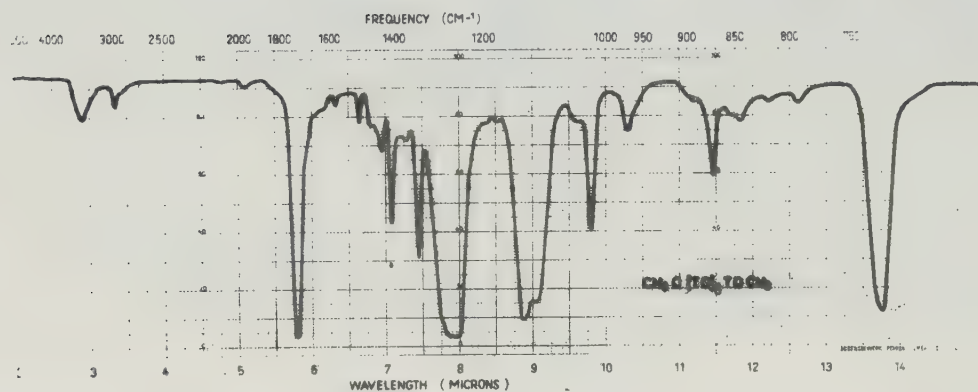
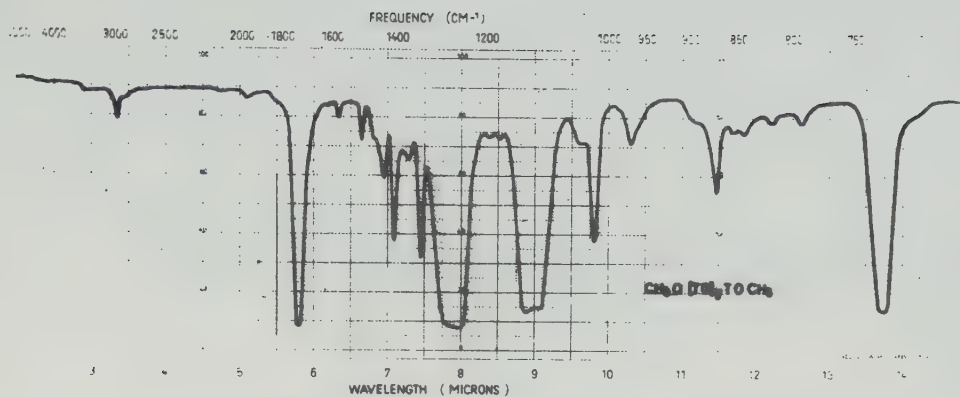


Spectre n° 24 $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_5\text{T.OCH}_3$

Spectre n° 25 $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_6\text{T.OCH}_3$

Spectre n° 24 $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_7\text{T.OCH}_3$

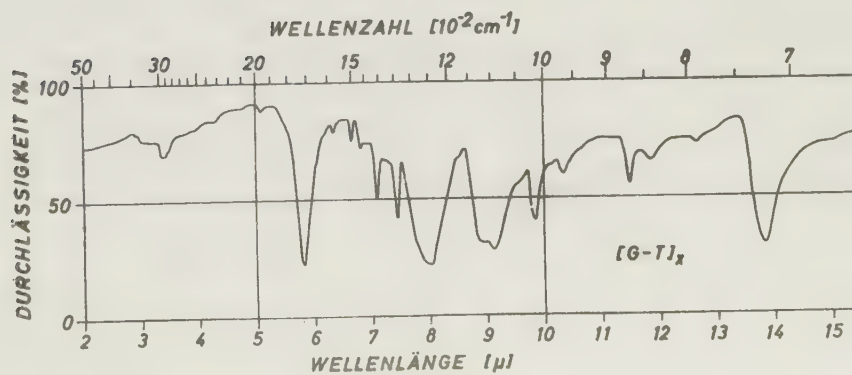
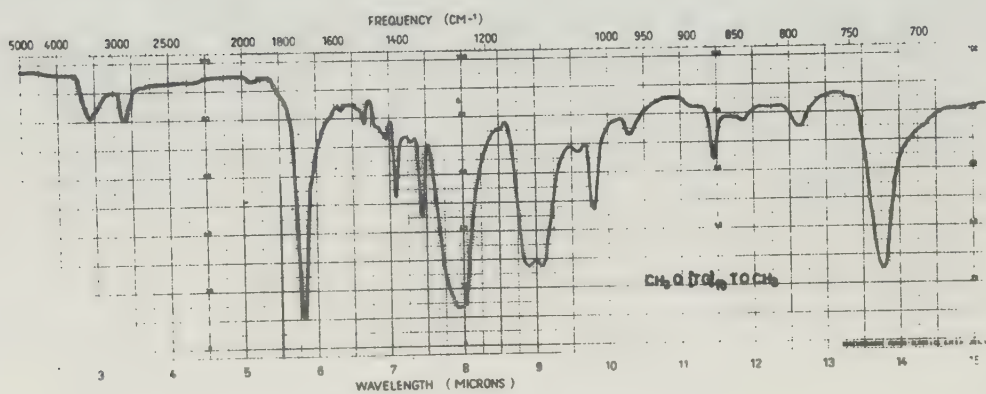
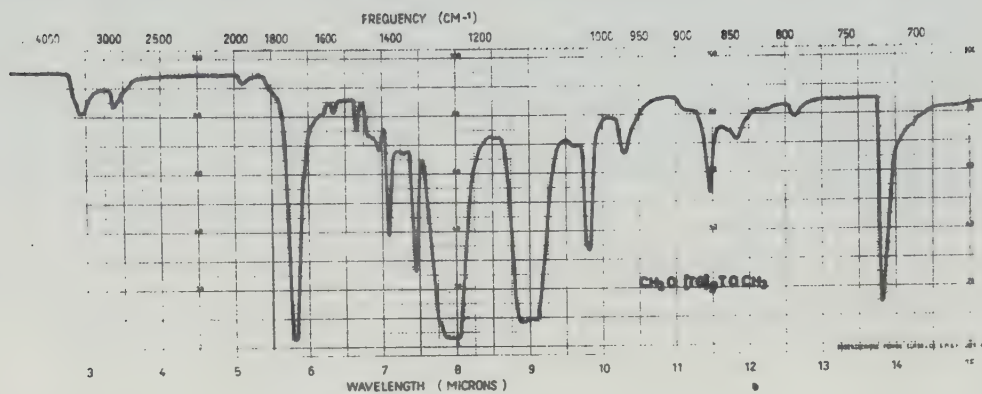
Spectre n° 25 $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_8\text{T.OCH}_3$



Spectre n° 28 $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_8\text{T.OCH}_3$

Spectre n° 29 $\text{CH}_3\text{O}(\text{T-G})_9\text{T.OCH}_3$

Spectre n° 30 $(\text{G-T})_n$



INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- 1 - W.H. CAROTHERS, J. amer. chem. Soc. , 1930, 52 , 5289.
- 2 - S.D. ROSS, E.R. COBURN, W.A. LEACH, W.B. ROBINSON,
J. Polymer Sci. , 1954, 13, 406 .
- 3 - I. GOODMAN, B.F. NESBITT, Polymer (London), 1960, I , 384.
- 4 - H. ZAHN, R. KRZIKALLA, Angew. chem. , 1955, 67, 108.
Makromolekulare chem. , 1957, 23, 31.
KRZIKALLA, Dissertation, Heidelberg (1957).
- 5 - H. ZAHN, B. SEIDEL, Makromolekulare chem. , 1959, 29, 70.
B. SEIDEL, Dissertation, Heidelberg (1957).
- 6 - H. ZAHN, C. BORSTLAP, G. VALK,
Makromolekulare chem. , 1963, 64, 18.
C. BORSTLAP, Dissertation, Aix la Chapelle (1960).
G. VALK, Dissertation, Aix la Chapelle (1962).
- 7 - H. ZAHN, G. VALK, Makromolekulare chem. , 1963, 64, 18.
- 8 - H. ZAHN, E. MERASKENTIS, G. VALK,
Makromolekulare chem. , 1966, 91 , 281.
- 9 - H.C. BEYERMAN, BONTEHOE,
Proc. chem. Soc. , 1961, 249.
Rec. Trav. chim. , 1962, 81 , 691.
CA, 58 , 577c.
- 10 - H.C. BEYERMAN, G.J. HEISZWOLF,
J. chem. Soc. , 1963, 755.
Rec. Trav. chim. , 1965, 84 , (2), 203.
- 11 - B. MERRIFIELD, Federation Proceedings, 1962, 21, 421.
J. am. chem. Soc. , 1963, 85, 2149.
J. am. chem. Soc. , 1964, 86, 304.
Biochemistry, 1964, 3, 1385.
- 12 - K. SCHRANZ, F. KAYSER, R.P. 500 350 (1925).
- 13 - G. HEIDEMANN, P. KUSCH, H.J. NETTELBECK,
Z. analyt. Chem. , 1965, 3 , 401.
- 14 - S. KRIMM, Fortschr. Hochpolym. Forsch. , 1960, 2 , 51-172.

- 15 - C. Y. LIANG, S. KRIMM, J. mol. Spectroscopy, 1959, 3, 554.
- 16 - W. H. COBBS, R. L. BURTON, J. Polym. Sci., 1953, 10, 275.
- 17 - R. G. MILLER, H. A. WILLIS, J. Polym. Sci., 1956, 19, 485-494.
- 18 - M. C. TOBIN, J. Phys. chem., 1957, 61, 1392-1400.
- 19 - W. W. DANIEL, R. E. KITSON, J. Polym. Sci., 1958, 33, 161-170.
- 20 - D. GRIME, I. M. WARD, Trans. Faraday Soc., 1958, 54, 959.
- 21 - A. MIYAKE, 1959, 38, 479-495.
- 22 - I. M. WARD 1956 Chem. and Ind., p. 905.
1957 Chem. and Ind., p. 1102.
- 23 - B. SEIDEL, Z. Elektrochem. 1958, 62, 214-219.
- 24 - N. SHEPPARD, SIMPSON, THORNTON,
Quarterly reviews, 1953, 3, 19.
- 25 - R. DAUBENY, C. W. BUNN, C. J. BROWN,
Fibres from synthet. Polymers, Elsevier Amsterdam 1953
p. 237.
- 26 - H. ZAHN, H. ROEDEL, J. KUNDE,
J. Polymer. Sci., 1959, 36, 539.
- 27 - M. BERGMANN, L. ZERVAS, W. ROSS,
J. biol. chemistry, 1935, 111, 245.
- 28 - P. C. CROFTS, J. H. MARKES, H. N. RYDON,
J. chem. Soc., (London), 1959, 3610.
- 29 - D. BEN ISHAI, A. BERGER, J. org. chem., 1952, 17, 1564.
- 30 - M. SELA, R. ARNON, J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 2625.
- 31 - C. W. ROBERTS, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 6203.
- 32 - C. HARRINGTON, T. MEAD, Biochem., 1935, 29, 1602.
- 33 - H. SCHWARZ, K. ARAKAWA, J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 5891.
- 34 - K. HOFMAN, ibid., 1960, 82, 3721.
- 35 - J. P. GREENSTEIN, M. WINITZ,
"Chemistry of the Amino Acids" Vol. 2 p. 1233.

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

Utilisation de la R. M. N. à la connaissance de la structure des hauts polymères (Variation de la mobilité des segments de chaines en fonction de la température), en particulier dans le cas des polyamides et des polyesters.

Vu,

Les Membres du Jury

J. DREUX

G. DESCOTES

G. VALLET

H. ZAHN

Vu et approuvé,

Le Doyen de la Faculté des Sciences

Jean BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer

LYON, le 27 juin 1967

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

